

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

Пчелінцев В.О.

КРИСТАЛОГРАФІЯ, КРИСТАЛОХІМІЯ ТА МІНЕРАЛОГІЯ

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів

Суми
Вид-во СумДУ
2008

УДК 548/549(075.8)

П 92

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
(лист № 1.4/18-Г-812 від 04.04.2008)*

Рецензенти:

д-р фіз.-мат.наук, професор О.Д.Погребняк

(Інститут модифікації поверхні);

д-р техн. наук, проф. В.Б. Тарельник

(Сумський національний аграрний університет);

д-р техн. наук В.М. Радзієвський

(Концерн «Укрросметал», м. Суми)

Пчелінцев В.О.

П 92 Кристалографія, кристалохімія та мінералогія:
Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ,
2007. – 226 с.

ISBN 978-966-657-193-2

Посібник містить основні закони кристалографії та дані про особливості будови кристалічних ґраток різноманітних елементів та сполук. Відображено взаємозв'язок кристалічної будови з фізико-хімічними властивостями; наведені приклади практичного застосування кристалографічних методів для вирішення просторових задач, пов'язаних з особливостями будови кристалічних ґраток матеріалів. У посібнику наведені відомості про мінералогію, властивості мінералів та методи отримання штучних кристалів. Кожен з основних розділів посібника містить тести для контролю знань. У додатку наведені завдання і розрахункові формули, необхідні при самостійному вирішенні питань з кристалографічних проєкцій.

Для студентів – матеріалознавців III-IV рівнів акредитації, що вивчають дисципліну „Кристалографія, кристалохімія та мінералогія”. Може бути корисним для аспірантів.

УДК 548/549(075.8)

© В.О.Пчелінцев, 2008

© Вид-во СумДУ, 2008

ISBN 978-966-657-193-2

Зміст

	С.
Передмова	6
Основні визначення кристалографічних термінів	8
Частина I Кристалографія	25
Розділ 1 Кристалографія і її зв'язок з іншими науками	25
1.1 Етапи розвитку.....	26
1.2 Кристали.....	28
1.3 Елементи внутрішньої будови кристалічних мінералів.....	29
1.4 Елементи структури кристалів та їх взаємозв'язок з елементами просторових ґраток.....	33
1.5 Властивості кристалічних речовин.....	34
1.6 Аморфні тіла.....	36
1.7 Закон сталості кутів кристалів.....	37
1.8 Гоніометри.....	38
1.9 Формула Вульфа-Брегга.....	40
Розділ 2 Метод кристалографічного індицирування. Закон цілих чисел	42
2.1 Символи вузлів.....	42
2.2 Символи рядів (ребер).....	43
2.3 Символи площин (граней).....	44
2.4 Параметри Вейса й індекси Міллера.....	45
2.5 Закон цілих чисел.....	47
Розділ 3 Кристалографічні проекції	50
3.1 Сферична проекція.....	50
3.2 Стереографічна проекція.....	52
3.3 Гномостереографічна проекція.....	54
3.4 Гномонічна проекція.....	56
3.5 Сітка Вульфа.....	57
Розділ 4 Симетрія кристалів	58
4.1 Загальні поняття про симетрію кристалів.....	58
4.2 Центр інверсії (C).....	58

4.3 Площина симетрії (L).....	61
4.4 Поворотні осі симетрії (L).....	62
4.5 Інверсійні осі симетрії (L_i).....	64
4.6 Принцип Кюрі.....	66
4.7 Одиничні напрямки (ВІН).....	68
4.8 Сингонії кристалів.....	69
4.9 Решітки Браве.....	74
4.10 Зворотні ґратки.....	77
4.11 Антисиметрія.....	83
Частина II Кристалохімія.....	87
Розділ 1 Кристалохімія. Типи зв'язків у кристалах.....	87
1.1 Іонні (атомні) радіуси.....	89
1.2 Межі стійкості структури.....	90
1.3 Щільні упакування частинок у структурах.....	93
1.4 Координаційні числа й координаційні багатогранники.....	104
1.5 Визначення стехіометричної формули речовини.....	106
1.6 Поляризація.....	107
Частина III Мінералогія.....	109
Розділ 1 Основні поняття та історія мінералогії.....	109
1.1 Фізичні властивості мінералів. Форма мінералів.....	110
1.2 Механічні властивості мінералів.....	113
1.3 Теплові властивості мінералів.....	114
1.4 Електричні властивості мінералів.....	115
1.5 Магнітні властивості мінералів.....	118
Розділ 2 Генезис мінералів.....	120
Розділ 3 Хімічний склад і розрахунок формул мінералів.....	125
Розділ 4 Класифікація мінералів.....	128
4.1 Хімічний склад мінералів.....	129
4.2 Класифікація кристалів.....	132
4.3 Самородні елементи.....	134
4.4 Штучні мінерали.....	138
Розділ 5 Основи петрографії.....	140

Розділ 6 Магматичні гірські породи.....	142
6.1 Походження, класифікація, форма залягання.....	142
6.2 Хімічний і мінеральний склад.....	144
Розділ 7 Методи діагностики й дослідження	
мінеральних тіл.....	144
Частина IV Кристалофізика.....	150
Розділ 1 Фізичні властивості кристалів.....	150
1.1 Щільність.....	150
1.2 Механічні властивості кристалів.....	150
1.3 Спайність і твердість.....	154
1.4 Теплові властивості кристалів.....	156
1.5 Електричні властивості кристалів.....	157
1.6 Магнітні властивості кристалів.....	159
1.7 Оптичні властивості кристалів.....	161
1.8 Скалярні фізичні властивості.....	165
Частина V Дефекти кристалічних структур.....	169
Розділ 1 Реальна будова кристалічних структур.....	169
1.1 Фізичні передумови утворення дефектів.....	169
1.2 Визначення крапкових дефектів.....	170
1.3 Визначення одномірних дефектів.....	176
1.4 Енергія дислокацій.....	181
Додаток А Розрахункові формули геометричної	
кристалографії.....	186
Додаток Б Розрахункові формули структурної	
кристалографії.....	191
Додаток В Тести контролю знань.....	194
Додаток Г Методика вирішення типових кристало-	
графічних задач з допомогою стереографічної	
сітки Г.В. Вульфа.....	219
Список літератури.....	231

Передмова

Зростання темпів розвитку народного господарства, а також інтенсифікація виробничих процесів обумовлюють необхідність безперервного нарощування виробництва інструментальних та конструкційних матеріалів, які мають підвищені механіко – фізичні властивості та забезпечують надійність роботи деталей машин та механізмів при жорстких умовах їх експлуатації. У зв'язку з цим поширюється необхідність у спеціалістах, які вміли б цілеспрямовано виробляти та застосовувати матеріали з необхідним комплексом властивостей.

Успішне вирішення цієї задачі не можливе без знання основних закономірностей будови матеріалів, вивченням яких займається наука – кристалографія. Можна стверджувати, що саме застосування специфічних методів кристалографії дозволило за останні десятиліття добитися значних досягнень у сфері технології для розроблення нових матеріалів, які мають незвичайні фізико – механічні властивості: від надпластичності та надпровідності до напівпровідникових та антикорозійних властивостей.

Згідно із затвердженим навчальним планом зі спеціальності «Прикладне матеріалознавство» передбачено вивчення студентами дисципліни «Кристалографія, кристалохімія, мінералогія». В курс входять вивчення на лекціях теоретичного матеріалу, проведення лабораторно – практичних занять та самостійна робота студентів. На сьогоднішній день в навчальній літературі практично відсутні підручники, в яких названі питання розглядалися б у комплексі. У зв'язку з цим було розроблено навчальний посібник, в якому подається короткий виклад необхідних теоретичних положень, практичного застосування кристалографічних методів вирішення просторових задач, який супроводжується необхідними кристалографічними ілюстраціями.

Навчальний посібник має посилання на спеціальну та довідкову літературу, а також зведення розрахункових формул для розв'язання розглянутих задач. Кожна з основних частин має тести у вигляді запитань та варіантів відповідей для контролю та самостійного засвоєння матеріалу.

Даний навчальний посібник повинен допомогти студентам матеріалознавчих спеціальностей в більш глибокому розумінні змісту лекцій з таких дисциплін: «Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів», «Методи структурного аналізу», «Механічні властивості та конструкційна міцність», «Фізика конденсованого стану матеріалів».

Автор вдячний рецензентам рукопису за корисні зауваження.

Основні визначення кристалографічних термінів

АДИТИВНІСТЬ- визначення міжатомних відстаней в іонних і ковалентних кристалах за рахунок додавання відповідних геометричних радіусів сусідніх елементарних частинок.

АТОМИ:

- біля вершини – атоми, розміщені біля вершин елементарної комірки;
- гранні – атоми, розміщені на гранях елементарної комірки;
- об'ємні – атоми, розміщені всередині елементарної комірки;
- реберні - атоми, розміщені на ребрах елементарної комірки.

БАГАТОГРАННИК КРИСТАЛІЧНИЙ – результат мимовільної, природної огранки кристала у вигляді замкнутої геометричної фігури з плоскими гранями, прямими ребрами, двогранними кутами і багатогранними вершинами.

БАГАТОГРАННИКИ СТРУКТУРНІ – фрагменти кристалічної структури, які утворені групою атомів і мають форму кристалічних багатогранників: наприклад, тетраедр – з чотирьох каркасних атомів; октаедр – з шести каркасних атомів

БАЗИС КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ – перелік координат всіх атомів, які належать одній елементарній комірці кристалічної структури.

ВЕКТОР БЮРГЕРСА – характеристика величини пружного перекручення досконалої кристалічної структури, зумовленої наявністю дислокацій:

- контур – замкнений контур, побудований в реальному кристалі при послідовному обході від атома до атома навколо лінії (чи ядра) дислокації.

ВЕКТОР-НОРМАЛЬ – радіус-вектор, який паралельний нормалі конкретної атомної площини:

- зворотної просторової решітки – радіус-вектор, який з'єднує початок координат зворотної просторової решітки з конкретною вузловою точкою.

ВІСЬ ЗОНИ – лінія перетину граней кристала, які входять в дану зону, по паралельним ребрам.

ГНОМОСТЕРЕОГРАФІЧНА ПРОЕКЦІЯ – стереографічна проекція нормалі грані кристала.

ГРАНЬ:

- одинична – похила грань кристала, яка відсікає на осях координат відрізки, довжина яких вимірюється рівним числом відповідних осевих (масштабних) одиниць;

- кристала:

- можлива – грань кристалічного багатогранника, яка або наявна в його огранці, або може в ній з'явитися (при зміні умов процесу утворення кристала);

- дійсна - грань кристала, яка реально наявна в його огранці;

ГЦК – умовне скорочене позначення гранецентрованої кубічної кристалічної структури (або її елементарної комірки).

ГЦУ – умовне скорочене позначення гексагональної щільно упакованої кристалічної структури (або її елементарної комірки).

ДЕКАРТОВІ СИСТЕМИ – тривимірні координатні системи (прямокутні і косокутні) для опису різноманітних кристалічних структур:

- - для гексагональних

$$\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ; a_0=b_0\neq c_0$$

- - для кубічних

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ; a_0=b_0=c_0;$$

- - для моноклінних

$$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta; a_0\neq b_0\neq c_0;$$

- - для ромбічних

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ; a_0\neq b_0\neq c_0;$$

- - для тетрагональних

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ; a_0=b_0\neq c_0;$$

- - для тригональних

$$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ; a_0=b_0=c_0;$$

- - для триклінних

$$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ; a_0\neq b_0\neq c_0.$$

ДЕФЕКТИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ –

викривлення періодичної атомної будови кристала:

- - - лінійні (або одновимірні) - один із вимірів дефекту співрозмірний з розмірами кристала, а два інші – порядком міжатомних відстаней;

- - - об'ємні (або тривимірні) – всі три виміри співрозмірні з величиною кристала;

- - - поверхневі (або двовимірні) – два виміри співрозмірні з розмірами кристала, а третій – порядком міжатомних відстаней;

- - - точкові (або нульвимірні) – всі три виміри співрозмірні з порядком міжатомних відстаней;

- - - - атом міжвузловий – атом, який залишив своє постійне місце в кристалічній структурі і зайняв положення між іншими атомами у «вузлах» кристалічної структури;

- - - - вакансії – вузли кристалічної структури, які звільнилися від атомів;

- - - - диск – результат об'єднання вакансій у вигляді плоского гіпотетичного диска;

- - - - надлишкові – вакансії, об'ємна концентрація яких перевищує їх рівноважну концентрацію;

- - - - щільність – кількість вакансій на 1см^3 об'єму кристала;

- - - - рівноважні – вакансії, об'ємна концентрація яких відповідає їх рівноважній (термодинамічній) концентрації;

- - - - за Френкелем – парні дефекти атомної будови кристала типу: міжвузловий атом + вакансія;

- - - - за Шотткі – парні дефекти атомної будови кристала типу: аніонна вакансія + катіонна вакансія;

- упаковки – ділянки вихідного довершеного атомного кристалічного шару з порушенням розміщення атомів, обмежені двома неповними (частковими) дислокаціями;

- - - - домішкові – дефекти атомної будови кристалів, викликані наявністю атомів домішок, які заміщають атоми основної речовини.

ДІАГРАМА ФАЗОВА – графічне зображення областей існування різноманітних фаз (різних кристалічних структур) при різноманітних зовнішніх чи інших умовах.

ДИСЛОКАЦІЇ – лінійні дефекти кристалічної структури, які виражаються в порушенні її періодичної будови під дією зовнішнього впливу або внутрішніх напружень:

- гвинтові – вектор Бюргерса гвинтової дислокації паралельний лінії дислокації;

- крайові – вектор Бюргерса перпендикулярний до лінії дислокації;

- лінія (або ядро) – край екстраплощини або вісь гвинтової дислокації в області максимального викривлення довершеної кристалічної структури;

- неповні (або часткові) – вектор Бюргерса за модулем складає частку трансляції; при проходженні такої дислокації через кристал порушується початкове положення атомів;

- повні – вектор Бюргерса повної дислокації кратний цілому числу трансляції кристалічної структури;

- змішаного типу – вектор Бюргерса змішаної дислокації займає похиле положення відносно лінії дислокації і характеризується як крайовою, так і гвинтовою компонентою.

ЕЛЕМЕНТИ:

- огранки – плоскі грані, прямі ребра, двогранні кути, багатогранні вершини кристалічного багатогранника;

- симетрії – геометричні образи відповідних симетричних перетворень (відображень в площинах симетрії або в центрах симетрії чи поворотів навколо простих чи інверсійних осей симетрії), за допомогою яких відбувається по-

єднання аналогічних елементів природної огранки кристалічних багатогранників.

ЕПІТАКСІЯ – процес утворення орієнтованого кристалічного шару однієї фази на поверхні іншої кристалічної фази:

- газофазна – утворення епітаксійного шару на кристалічній підкладці під час контакту з парогазовою фазою;
- рідкофазна – утворення епітаксійного шару на кристалічній підкладці під час контакту з рідкою фазою.

ЗАКОН:

- анізотропії – кристалічні тіла мають однакові властивості за паралельними напрямками і різні властивості за іншими напрямками;
- зон – грані кристала, які перетинаються по паралельних ребрах, побудовані із ідентичних паралельних атомних рядів;
- ізоморфізму – аналогічному хімічному складу кристалічних речовин відповідають однакові форми природної огранки і аналогічні кристалічні будови;
- максимальної ретикулярної щільності (закон Браве) – природним граням кристала відповідає максимальне значення ретикулярних щільностей (кількість атомів, які припадають на одиницю площі) або порівняно щільні атомні сітки;
- поліморфізму – одна й та сама речовина може мати декілька різних кристалічних форм залежно від зовнішніх умов (температура, тиск) і умов кристалізації;
- постійності двогранних кутів кристалічного багатогранника (закон Стенона) – кути між відповідними природними гранями кристалів одного складу (і однакової модифікації) – величини постійні;
- симетрії внутрішньої будови кристалічної речовини – однакове періодичне розміщення атомів і однакові фізичні властивості за деякими непаралельними напрямками;

- симетрії природної зовнішньої огранки кристалічних багатогранників (закони Гадоліна) – грані кристала, які мають однакову геометричну форму і ідентичні розміри, регулюються відповідними сукупностями елементів симетрії (32 точкові групи симетрії);

- цілих чисел (закон Гаюї) – відношення довжин відрізків, які відтинають будь-які дві грані кристала на кожному із трьох ребер кристала, що перетинаються, виражається відношенням невеликих цілих чисел.

ІЗОМОРФІЗМ – здатність кристалічних речовин різного хімічного складу утворювати геометрично подібні кристалічні структури.

КАРКАСНІ АТОМИ – порівняно великі атоми, які торкаються один одного і утворюють каркас кристалічної структури.

КАТЕГОРІЇ – об'єднання кристалів декількох сингоній за симетричною ознакою (за наявністю чи відсутністю осей симетрії за порядком вище другого) в три групи:

нижчу, середню і вищу:

- вища – сингонії з кількома осями симетрії вищого порядку;

- нижча – об'єднує сингонії, де немає осей симетрії вищого порядку;

- середня – сингонії з однією віссю симетрії вищого порядку.

КОМІРКА ЕЛЕМЕНТАРНА – мінімальний об'єм кристалічної структури у вигляді паралелепіпеда, повторенням якого за всіма напрямками можна відтворити всю кристалічну структуру.

КОМПЛЕКС:

- планарний – сукупність всіх граней кристалічного багатогранника, які в результаті паралельного перенесення отримали загальну точку перетину;

- полярний – сукупність нормалей всіх граней кристалічного багатогранника, які виходять з однієї точки.

КОМПОНЕНТИ КОВЗАННЯ – складові складних елементів симетрії кристалічних структур (площин ковзного відображення і гвинтових осей симетрії), які описують поступове переміщення атомів вздовж цих осей і площин симетрії на відповідні частки трансляції

КРИСТАЛ – тверде тіло, яке має властивість при своєму розвитку з розчину або з розплаву, або з парогазової фази утворюватися у вигляді багатогранників з плоскими гранями і прямими ребрами.

КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ МЕТОД Є.С. ФЕДОРОВА – метод визначення хімічного складу кристала за характерними величинами його двогранних кутів.

КУТ ЕЛЕМЕНТАРНИЙ – мінімальний кут повороту навколо осі симетрії, який забезпечує поєднання однакових (і рівних) елементів природної огранки кристалічного багатогранника.

МЕТОД:

- індексів – визначення просторового положення грані кристала за допомогою трьох чисел – індексів, які обернено пропорційні параметрам грані;
- косинусів – визначення положення грані відношенням трьох напрямних косинусів її нормалі, помножених на відповідні осьові одиниці;
- параметрів – визначення просторового положення грані безпосередньо за трьома відрізками (параметрами), що відтинаються на осях координат і виражені в осьових одиницях;
- трьох точок – визначення атомної площини (грані) за координатами трьох її атомів.

МІНЕРАЛИ – природні тіла, які мають певний хімічний склад і фізичні властивості, а також утворюються у результаті геохімічних процесів, які відбуваються в земній корі.

НАПРЯМОК:

- одиничний – особливий, який не повторюється в кристалі;
- максимальної міцності – максимальне значення вектора межі міцності кристала;
- мінімальної міцності – мінімальне значення вектора межі міцності кристала.

ОСІ СИМЕТРІЇ:

- - гвинтові – особливі елементи симетрії кристалічної структури, які описують поворот цієї структури навколо прямої на елементарний кут (чи кут, кратний елементарному) і ковзання вздовж цієї прямої (осі симетрії) на визначену частку трансляції;
- - інверсійні – елементи симетрії кристалічних багатогранників або кристалічних структур, які описують їх поворот навколо прямої на елементарний кут (або кут, кратний елементарному) і відображення в центрі інверсії, як і в центрі симетрії;
- - прості – елементи симетрії кристалічних багатогранників або кристалічних структур, які описують їх поворот навколо прямої на елементарний кут (чи кут, кратний елементарному).

ОЦК – умовне скорочене позначення об'ємноцентрованої кубічної кристалічної структури.

ПЕРЕОХОЛОДЖЕННЯ (АБО ПЕРЕНАСИЧЕННЯ) - переохолодження материнської фази (розплаву, розчину чи парогазової фази) як стимул для зародження епітаксійного шару.

ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІМОРФНЕ – твердофазний фазовий перехід, який супроводжується зміною кристалічної структури.

ПЕРЕХІД ФАЗОВИЙ ПЕРШОГО РОДУ – фазовий перехід, який супроводжується зміною кристалічної структури речовини (або його агрегатного стану).

ПІДКЛАДКА – багатокристалічна поверхня однієї кристалічної фази, на якій відбувається орієнтована кристалізація іншої кристалічної фази у вигляді епітаксійного шару.

ПЛОЩИНА КОВЗАННЯ – ділить кристал на дві частини, зсунуті відносно одна одної.

ПЛОЩИНА СИМЕТРІЇ – уявна площина, яка ділить кристалічний багатогранник на дві дзеркально рівні частини.

ПОВОРОТ ПРОЕКЦІЇ – спеціальна операція, мета якої – заміна одного полюса проекції на інший.

ПОЛІМОРФІЗМ – здатність речовини мати декілька кристалічних модифікацій.

ПОРОЖНЕЧІ – проміжки між шарами рівновеликих сфер каркасних атомів:

- тетраедричні – проміжки між четвірками каркасних атомів, що прилягають, центри яких утворюють структурний тетраедр;

- октаедричні – проміжки між шістьками прилеглих каркасних атомів, центри яких утворюють структурний октаедр;

- ступінь заповнення – частки заповнення тетраедричних та октаедричних порожнеч, кожна з яких може становити від нуля до одиниці.

ПОРЯДОК ОСІ СИМЕТРІЇ – кількість суміщень однакових елементів огранки кристалічного багатогранника за один його повний поворот навколо осі симетрії.

ПРАВИЛЬНА СИСТЕМА ТОЧОК – сукупність атомів, які зв'язані елементами симетрії:

- - - кратність – кількість атомів даної правильної системи точок, які припадають на одну елементарну комірку;

- - - приватна – атоми розміщуються безпосередньо на елементах симетрії (окрім площин ковзного відображення і гвинтових осей симетрії) або на границях елементарної комірки, включаючи осі координат, або займають симетричне положення відносно перелічених орієнтирів.

ПРИНЦИП СТРУКТУРНОЇ Й РОЗМІРНОЇ ВІДПОВІДНОСТІ – одна з перших моделей епітаксійної кристалізації (Данков, Конобеєвський), де необхідними і достатніми умовами цього процесу вважаються геометрична й розмірна відповідність між спряженими атомними шарами підкладки та епітаксійного шару.

ПРОЕКЦІЇ:

- стереографічні - точка перетину прямої, яка з'єднує точку сферичної проекції конкретного напрямку в кристалі (або нормалі грані) з протилежним полюсом сферичної проекції, з плоским екваторіальним перерізом сфери проекції – площиною стереографічної проекції;
- - полюс (або вісь) – центр кола стереографічної проекції, який збігається, як правило, з проекцією одного з характерних кристалографічних напрямків (найчастіше – з проекцією вертикального напрямку $[001]$ або $[0001]$);
- сферичні – точка перетину напрямку, який виходить з центра сфери, з її поверхнею.

РАДІУС :

- атомний – величина радіуса атома в простих речовинах в наближенні жорсткої сферичної моделі (в таблицях – частіше для координаційного числа 12);
- додекаедричний – розмір радіуса атома (або іона) для координаційного числа 12 (синонім: кубоктаедричний радіус – за найменуванням відповідного кристалічного багатогранника);
- іонний – розмір радіуса іона в кристалах з переважною часткою іонного хімічного зв'язку (в таблицях, як правило, зазначається для координаційного числа 6);
- ковалентний- розмір радіуса атома в кристалах з переважною часткою ковалентного хімічного зв'язку (в таблицях, як правило, зазначається для координаційного числа 4);

- металевий – атомний радіус для кристалів з переважною часткою металевого зв'язку (в таблицях, як правило, зазначається для координаційного числа 12);
- октаедричний – розмір радіуса іона (або атома) для координаційного числа 6;
- тетраедричний – розмір радіуса атома(або іона) для координаційного числа 4.

РЕАКЦІЇ ДИСЛОКАЦІЙНІ – відношення між векторами Бюргера вихідних дислокацій, що вступають у взаємодію між собою, і векторами Бюргера дислокації, що виникають у результаті цієї взаємодії.

РЕШІТКА ПРОСТОРОВА – тривимірна математична модель знаковимірного, періодичного просторового положення атомів в кристалічній структурі, яка подібна за своєю геометрією та розмірами до конкретної кристалічної структури;

- паралелепіпед повторюваності – елементарний об'єм просторової решітки, який за своєю геометрією та розмірами відповідає елементарній комірці кристалічної структури;
- площа вузлова – сукупність паралельних компланарних вузлових рядів просторової решітки, яка відображає періодичну атомну будову кристалічної структури;
- ряд вузловий – прямолінійний ряд вузлових точок просторової решітки, який характеризує періодичну атомну будову кристала;
- типи – різновиди просторових решіток Браве, які відрізняються за складом, симетрією та взаємним положенням вузлових точок.

РЕШІТКИ БРАВЕ ПРОСТОРОВІ:

- базоцентризовані – з кутами біля вершин елементарного паралелепіпеда, який побудований на трьох базових трансляціях **a, b, і c**, а також з вузлами в центрах верхньої та нижньої основ паралелепіпеда;

- - - гранецентровані - — з кутами біля вершин елементарного паралелепіпеда, який побудований на трьох базових трансляціях **a, b** і **c**, а також з вузлами в центрах всіх граней паралелепіпеда;

- - - об'ємноцентровані - — з кутами біля вершин елементарного паралелепіпеда, який побудований на трьох базових трансляціях **a, b** і **c**, а також з вузлом в центрі паралелепіпеда;

- - - примітивні - з вузлами лише біля вершин елементарного паралелепіпеда, який побудований на трьох базових трансляціях **a, b** і **c**

РІВНОВАГА ФАЗОВА — термодинамічний стан, при якому одночасно співіснують хоча б дві фази.

РІВНЯННЯ ВУЛЬФА-БРЕГГА — поєднує величини: довжини хвилі монохроматичного рентгенівського випромінювання і конкретної міжплощинної відстані з кутом відбиття дифрагованого променя і порядком дифракції.

РУДА — природне мінеральне утворення, яке містить будь-який метал, декілька металів або неметалеві корисні копалини в концентраціях, при яких економічно цілеспрямовано їх виявлення.

РЯД ІЗОМОРФНИЙ - сукупність геометрично подібних кристалічних структур.

САМОСПОЛУЧЕННЯ ФІГУРИ — сполучення однакових елементів природної огранки кристалічного багатогранника у результаті того чи іншого симетричного перетворення (відображення в площині симетрії чи відображення в центрі симетрії чи повороту навколо простої чи інверсійної осі симетрії); у результаті цього сполучення кінцеве положення кристалічного багатогранника практично не відрізняється від його початкового просторового положення.

СІТКА ГРАДУСНА Г.В. ВУЛЬФА — кристалографічна градусна сітка, яка названа на честь її автора.

СІТКИ АТОМНІ ПЛОСКІ – ідентичні елементи кристалічних структур, які орієнтовані паралельно один одному, мають однаковий атомний рисунок і повторюються через рівні проміжки, які дозволяють уявити кристалічну будову як пакет відповідних однакових паралельних атомних сіток.

СИМВОЛ КРИСТАЛОГРАФІЧНИЙ:

- напрямки - трійка індексів напрямку в кристалі, які пропорційні координатам коаксіального вектора, записаним в квадратні дужки;
- атомного рядка – символ прямої лінії, який проходить через початок координат;
- атомної площини – трійка індексів – невеликих цілих, взаємно простих чисел, обернено пропорційних відріzkам, які відтинаються площиною на осях координат.

СИНГОНІЯ – сукупність точкових груп (класів) симетрії, які об'єднані за загальним елементом симетрії:

- гексагональна – об'єднує класи симетрії з єдиними осями симетрії шостого порядку (простими або інверсійними);
- кубічна – класи симетрії, кожний з яких має по чотири осі симетрії третього порядку;
- моноклінна – класи симетрії з єдиною віссю симетрії другого порядку або з єдиною площиною симетрії, або з віссю симетрії другого порядку і однією площиною симетрії;
- ромбічна – класи симетрії з трьома осями симетрії другого порядку або з трьома площинами симетрії, або з віссю симетрії другого порядку та двома площинами симетрії;
- тетрагональна - класи симетрії з єдиними осями симетрії четвертого порядку (простими чи інверсійними);
- тригональна - класи симетрії з єдиними осями симетрії третього порядку (простими чи інверсійними);

- триклинна - класи симетрії з єдиним елементом симетрії
- центром симетрії і навіть без всіляких елементів симетрії.

СТІЙКІСТЬ СТРУКТУР – здатність кристала зберігати свою атомну будову при зміні зовнішніх умов і складу кристала:

- - інтервал – область допустимих значень зовнішніх чи кристалохімічних параметрів, в якій не відбувається змін атомної структури кристала;
- - межа – границя інтервалу стійкості кристалічної структури.

СТРУКТУРА КРИСТАЛІЧНА – пакет паралельних ідентичних атомних площин, які сліднують один за одним через рівні проміжки:

- - ряд атомний – розміщення ідентичних атомів по прямій лінії через рівні проміжки (наприклад, ребро кристалічного багатогранника);
- - площина атомна – заповнення площини паралельними ідентичними атомними рядами, які сліднують один за одним через рівні проміжки.

СФЕРА ПРОЕКЦІЙ – графічний метод фіксації просторового положення напрямків у кристалі:

- - великі кола – сліди перетину плоских центральних перерізів зі сферою проекцій;
- - довгота (Φ) – центральний кут (в екваторіальному перерізі сфери проекції) між нульовим і конкретним меридіальним перерізом сфери проекцій;
- - координати (полярні або сферичні) – довгота (Φ) та полярна відстань (ρ);
- - малі кола – сліди перетину плоских нецентральных перерізів зі сферою проекцій;
- - меридіани – лінії (дуги) перетину сфери проекцій з плоскими полярними перерізами;

- - полюси (північний, південний) – в точках перетину полярної осі зі сферою проекцій;
- - полярна відстань (ρ) – центральний кут між конкретним напрямком у кристалі та полярною віссю сфери проекцій;
- - екватор – лінія, яка ділить сферу проекцій на верхню (або північну) та нижню (або південну) півсфери.

ТИП СТРУКТУРНИЙ – поняття, яке характеризує певний просторовий рисунок кристалічної структури з точністю до подібності розмірних параметрів.

ТОЧКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ – значення температури (T_0) чи іншого параметра стану, при якому відбувається поліморфне перетворення.

ТРАНСЛЯЦІЇ – особливі елементи симетрії кристалічних структур, які відрізняються від векторів своєю біполярністю – двонаправленістю і описують паралельне перенесення всієї структури в цілому і кожного її атома окремо; за допомогою трьох (некомпланарних) трансляцій можна на базі однієї елементарної комірки відтворити всю (нескінченну) кристалічну структуру:

- основні - перенесення здійснюється вздовж відповідних ребер елементарної комірки на величину цих ребер; у результаті такого перенесення атоми біля вершини, наприклад займають положення ідентичних атомів біля вершини; такі трансляції характерні для будь-яких кристалічних структур: базоцентризованих, гранецентрованих, об'ємноцентризованих і примітивних.

ШАР ЕПІТАКСІЙНИЙ – шар другої фази, орієнтований під впливом кристалічного поля ізоморфної підкладки.

ФАЗА – однорідна частина системи, відокремлена від іншої частини системи поверхнею розподілу, при перетині якої властивості змінюються стрибкоподібно:

- високотемпературна – фаза, яка постійна в області температур вище T_0 ;

- низькотемпературна - фаза, яка постійна в області температур нижче T_0 .

ФОРМИ ОГРАНКИ – сукупність всіх граней, які представлені в природній огранці кристала:

- - закриті – сукупність граней даної простої форми повністю обмежують об'єм кристала (закриває його з усіх боків);

- - відкриті - сукупність граней даної простої форми взагалі не може обмежувати об'єм кристала (не може закрити його з усіх боків);

- - прості – сукупність природних граней кристала, цілком однакових за своєю геометрією і розмірами і поєднаних одина з однією елементами симетрії;

- - складні – комбінації декількох простих форм.

ФОРМУЛА СТЕХІОМЕТРИЧНА – формула, яка відображає хімічний склад кристала.

ЦЕНТР:

- дифракційний (або рентгенівський рефлекс) – результат дифракції пучка паралельних рентгенівських променів, які відображені сім'єю паралельних атомних площин кристалічної структури;

- інверсії – особлива точка всередині фігури, яка входить складовою часткою в кожен інверсійну вісь симетрії, але не є самостійним елементом симетрії, яка формально діє таким само, як центр симетрії (як «дзеркальна» точка);

- симетрії – особлива («дзеркальна») точка, яка ділить на дві рівні частини будь-яку пряму, яка знаходиться всередині кристалічного багатогранника.

ЧИСЛО:

- координаційне – кількість найближчих атомів (або іонів), які оточують даний атом (або іон), розміщених на однакових відстанях;

- формульних одиниць – кількість молекул хімічного зв'язку, необхідних і достатніх для побудови однієї елементарної комірки (з урахуванням місцезнаходження кожного

го з атомів елементарної комірки та його частинки, яка припадає на кожну елементарну комірку).

ЧОТИРИОСЬОВА СИСТЕМА КООРДИНАТ – особлива координатна система з допоміжною (третьою) горизонтальною віссю координат для гексагональних та тригональних кристалів.

Частина I

Кристалографія

Розділ 1 Кристалографія і її зв'язок з іншими науками

Назва науки «кристалографія» походить від двох грецьких слів: «кристалос» - лід і «графо» - пишу, тобто кристалографія виникла як наука, що вивчає кристали. На перших етапах свого розвитку кристалографія була частиною мінералогії, але в середині минулого століття вона виділилася в окрему дисципліну й з того часу розвивається самостійно.

Кристалографія наших днів визначається як наука, що вивчає закони утворення, форму й структуру кристалів, класифікацію кристалів за структурними ознаками, фізичні властивості кристалів.

Звичайно кристалографію поділяють на три великі розділи:

- 1) геометричну кристалографію;
- 2) хімічну (кристалохімію);
- 3) фізичну (кристалофізику).

Кристалографія є не тільки теоретичною наукою, але й допомагає вирішенню найважливіших практичних проблем. Це вивчення законів росту кристалів і одержання штучних кристалів, які застосовуються у різних галузях.

У цей час промисловість виготовляє штучні кристали корунду для різців, точних вимірювальних приладів, а також різні кристали для квантових генераторів; кристали алмазу, кварцу, оптичного флюориту, кальциту, сільвіну, слюди, що широко застосовуються в оптиці, електротехніці, радіотехніці, при обробці металів.

Особливості геометрично правильних в оптиці форм кристалічних багатогранників і структур підкоряються математичним закономірностям.

Кристалографію, що вивчає геометрію зовнішньої форми кристалів і їхню внутрішню будову, називають **геометричною кристалографією**.

Фізика, як відомо, вивчає властивості газів, рідин і твердих тіл. Характерними представниками останніх є кристали. Тому фізика твердого тіла тісно переплітається з фізичною кристалографією.

Утворення й ріст кристалів знаходять своє пояснення у фізичній хімії. Нарешті, структурний аналіз з'ясовує просторове розташування й взаємну орієнтацію атомів (іонів). Тим самим дається багатий матеріал для стереохімії (науки про просторове розташування атомів і іонів у молекулах).

Математика, фізика, хімія - це ті основи, на яких базується сучасна кристалографія.

1.1 Етапи розвитку

Виникнення кристалографії як самостійної науки належить до кінця XVII століття. Починаючи з 1615 р., виявлена сталість кутів між лучинками сніжинок (Кеплер), у кристалах кварцу (Стенсен), кальциту - CaCO_3 , гіпсу - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Левенгук).

У 1749 р. цей закон був установлений М.В.Ломоносовим для селітри (KNO_3), піриту (Fe_2), алмазу й інших мінералів. М.В. Ломоносов в 1749 р. у статті «Про народження й природу селітри» запропонував гіпотезу, у якій кристал складався з кульових корпускул, що дуже близька до сучасних теорій кристалохімії про щільне упакування куль.

Перший емпіричний закон геометричної кристалографії - закон сталості двограних кутів у кристалі - був відкритий в 1783 р. Ромі Делілем.

У 1774-1801 роках Гаюї відкрив другий емпіричний закон геометричної кристалографії - закон раціональності відношень параметрів.

У 1808 р. під впливом Гаюї хіміком Дальтоном встановлений закон кратних відношень (закон цілих чисел). У цей час з'являються перші наукові припущення про те, що правильна зовнішня форма кристалів є результатом правильної внутрішньої будови, описуваної кристалічними ґратками. Гаюї перший сформулював також поняття про симетрію кристалів.

У 1804-1809 роках Вейс розвинув положення Гаюї про симетрію, установивши емпірично наявність різних осей симетрії, а в 1815 р. запропонував розподіл на шість систем (сингоній).

У 1848 р. Огюст Браве математичним шляхом показав, що в будь-яких кристалічних ґратках з нескінченної кількості паралелепіпедів, у вершинах яких перебувають вузли ґраток, завжди можна обрати такий, за допомогою якого може бути охарактеризовано всі ґратки в цілому. Виявилось, що існує лише 14 видів просторових ґраток (ґраток Браве), що дозволяють шляхом одних паралельних перенесень (трансляцій) описати будь-які кристалічні ґратки.

У 1867 р. А.В. Гадолін на основі геометричних подань довів існування 32 класів симетрії кристалічних багатогранників.

У 1890 р. Є.С. Федоров уперше представив математичний висновок загального числа можливих випадків взаємного просторового розподілу структурних одиниць кристала.

Виявилось, що число просторових груп кристалів дорівнює 230. Експериментально відкриття Є.С. Федорова підтвердилося за допомогою рентгенівсько-структурного аналізу після відкриття рентгенівських променів.

Відкриття рентгенівських методів дослідження сильно відбилося й на розвитку кристалографії. Від кристалографії утворилася нова наука - кристалохімія, що вивчає зв'язок структури й внутрішньої будови кристалів. Одним із перших росіян-кристалохіміків був Г.В. Вульф.

У 1895 р. Г.В. Вульф сформулював закон, відповідно до якого всяка речовина у твердому (кристалічному) стані прагне за своїми внутрішніми властивостями набутти плоскогранної форми (на відміну від рідин, що прагнуть набутити форми кулі). Цей закон ґрунтується на загальному термодинамічному положенні про те, що енергетично найбільш вигідною формою конденсованої матерії є така форма, при якій вільна поверхнева енергія мінімальна.

Розвиток сучасної кристалохімії тісно пов'язаний з іменами В.М. Гольдшмідта, Ф. Махачкі, Г. Штрунца, академіка Н.В. Белова. Майже всі тверді речовини (мінерали, гірські породи, різні руди, цемент, кераміка, продукти хімічної промисловості й ін.) є кристалічними.

1.2 Кристали

Кристалами називаються тверді тіла, що мають природну форму багатогранника й характеризуються закономірним розташуванням у просторі елементарних частинок (атомів, іонів, молекул).

У давні часи вважали, що кристали трапляються в природі рідко, у дійсності ж, якщо подивитися через лупу, то можна легко переконатися, що дуже багато каменів, форма яких неправильна, складаються з окремих кристаликів. Якщо ж розглядати неправильні виділення мінералів під мікроскопом, то кристалічних утворень виявиться ще більше.

Прикладами кристалів можуть бути кубики повареної солі (NaCl), загострені на кінцях шестигранні приз-

ми гірського кристалю (Si_2), восьмигранники (октаедри) алмазу (C), дванадцятигранники гранату й ін.

Величина подібних утворень іноді досягає людського зросту. Довжина одного кристала може досягати декількох метрів (лід – H_2O , гіпс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). У 1958 р. був знайдений гігантський кристал кварцу вагою близько 70 т, довжиною 7,5 м і шириною 1,6 м. Однак звичайно доводиться мати справи із дрібними, найчастіше мікроскопічними кристаликами.

Сніг, поварена сіль, цукровий пісок, багато ліків, сажа, віск, роговиця ока складаються із дрібних кристаліків. Можна виявити ще більше таких тіл, якщо скористатися допомогою мікроскопа. Так, наприклад, метали й сплави, кам'яні будівельні матеріали, цемент, цегла, пісок, глина, вапняки, доломіти, кам'яна сіль, гіпс – все це складається із кристалічних зерен. Те саме можна сказати й про переважну більшість гірських порід, що складають земну кору.

1.3 Елементи внутрішньої будови кристалічних мінералів

Головним, визначальним фактором кристалічності матеріалів є їх внутрішня будова, тобто характер розташування атомів, іонів або ж молекул у просторі.

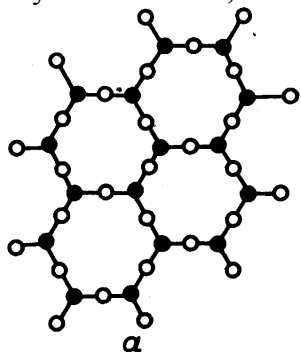


Рисунок 1.1-Характер розміщення іонів у кристалічному кварці

Так, для кристалічних мінералів характерною рисою є те, що атоми, іони або молекули розміщені строго закономірно, тобто утворюють певні типи структур, у яких відстані між окремими структурними вузлами в різних напрямках постійні (*рисунок 1.1*).

Закономірне розміщення атомів, іонів або молекул у кристалічних мінералах веде до того, що вони, з'єднуючись у певному порядку, утворюють так звані просторові ґратки (структуру), що складається з окремих паралелепіпедів, у вершинах або інших частинах яких розміщуються структурні вузли, заповнені атомами, іонами або молекулами (*рисунок 1.2*).

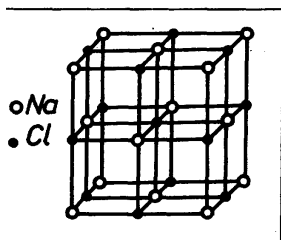


Рисунок 1.2-Кристалічна структура кам'яної солі

Кожна така просторова структура складається із просторових вузлів, просторових рядів і плоских сіток, які, з'єднуючись між собою, утворюють так звані елементарні осередки Браве, що повністю заповнюють простір структури.

Головними елементами елементарного просторового осередку є: просторовий вузол, просторовий ряд, плоска сітка.

Просторовий вузол – точка біля вершини або в іншому місці елементарного паралелепіпеда, заповнена атомами, іонами або молекулами (*рисунок 1.3 а*).

Просторовий ряд - сукупність однозначних або різнозначних вузлів, розміщених вздовж прямої лінії й повторюваних через рівні проміжки (*рисунок 1.3 б, в*).

Відповідно кількість просторових рядів у просторових ґратках дуже велика.

Плоска сітка - система просторових вузлів, розміщених в одній площині на певних відстанях один від одного у двох напрямках (*рисунок 1.3 г*). Плоскі сітки розміщуються в різних напрямках просторового осередку. Практично їхня кількість в одних просторових ґратках надзвичайно велика. Кількість просторових вузлів, що припадають на одиницю площі плоскої сітки, називається ретикулярною щільністю.

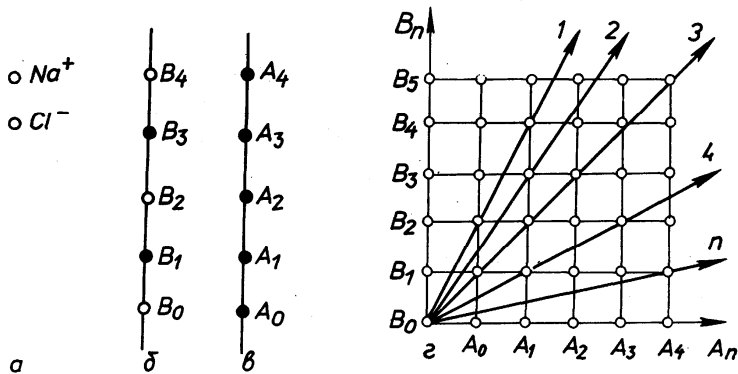


Рисунок 1.3-Елементи кристалічної структури :
а-елементарні вузли; б-просторовий ряд з двох видів вузлів; в-просторовий ряд з одного виду вузлів; г-плоска сітка

Елементарний осередок - сукупність просторових вузлів, розміщених біля вершини паралелепіпеда. Кількість елементарних осередків у просторовій структурі, як у нескінченному дисконтинумі, практично безмежна й визначається в кінцевому результаті розмірами реального кристала. Кожний елементарний осередок характеризу-

ється двома типами параметрів: лінійними й кутовими (рисунок 1.4).

Лінійні параметри a , b , c - відстані між найближчими просторовими вузлами елементарного осередку по трьох осях координат x , y , z . Ці відстані в трьох напрямках можуть бути або однаковими, або різними. Вони вимірюються в ангстремах або нанометрах.

Кутові параметри α , β і γ - кути нахилу просторових рядів, які збігаються з осями координат x , y , z . Теоретично вони можуть коливатися в межах від $> 0^\circ$ до $< 180^\circ$. На кутових параметрах α , β і γ базується один із фундаментальних законів геометричної кристалографії - **закон сталості двограних кутів**, або **закон Стенона – Ромеде-Ліля-Ломоносова**.

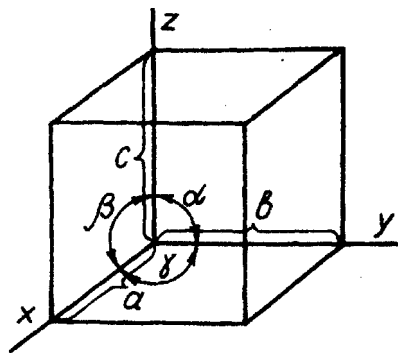


Рисунок 1.4 - Елементарна просторова комірка, її параметричні величини – лінійні (a ; b ; c) і кутові (α ; β ; γ) і осі координат (x ; y ; z)

У деяких випадках зручніше характеризувати плоску сітку й просторові ґратки не примітивно, а складним елементарним осередком, у якого вузли є не тільки у вершинах, але й у середині осередку.

1.4 Елементи структури кристалів та їх взаємозв'язок з елементами просторових ґраток

Для кристалічних багатогранників мінералів характерною рисою є їхня геометрична форма, що характеризується гранями, ребрами й вершинами (*рисунок 1.5*).

Грані в ідеальному вигляді являють собою рівні площини різноманітних форм і розмірів і відповідають плоским сіткам просторових ґраток. Виходячи з того, що плоска сітка має двовимірну будову в просторі, а атоми, іони або молекули, що становлять її, лежать в одній математичній площині, і був сформульований один із законів геометричної кристалографії - **закон плоскогранності**: "Грань відповідає плоскій сітці реального кристала і являє собою ідеально рівну дзеркальну поверхню".

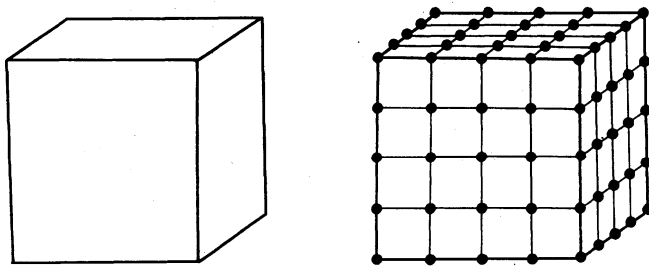


Рисунок 1.5 - Взаємозв'язок між: а-елементами відображення кристала (ребра, вершини, грані) і б-елементами просторової ґратки (вузли, просторові ряди, плоскі сітки)

Ребра в ідеальному вигляді являють собою прямі лінії, які утворюються на перетині двох граней і на мікрорівні відповідають просторовим рядам просторових ґраток. Кількість ребер і їхня величина перебувають у прямій залежності від внутрішньої будови кристала.

Вершини - місця перетину ребер кристала. Вони відповідають просторовим вузлам.

Між гранями, ребрами й вершинами існує певна кількісна взаємозалежність, відома за назвою **закону Ейлера-Декарта**, що має такий вираз:

$$\sum \text{граней} + \sum \text{вершин} = \sum \text{ребер} + 2.$$

На реальних кристалах грані, ребра й вершини дуже часто ускладнені різноманітними дислокаціями, які набувають викривленої, опуклої або ж увігнутої форми.

1.5 Властивості кристалічних речовин

Кристалічні речовини мають характерні властивості, які зумовлені внутрішньою будовою кристалів. До таких властивостей відносять: однорідність, анізотропність, здатність до самообмеження, певні фізичні константи, пов'язані з руйнуванням кристалічних ґраток (наприклад, температура плавлення).

Однорідність. Ця властивість проявляється в тому, що два однакових елементарних обсяги кристалічної речовини, однаково орієнтовані в просторі, але вирізані в різних місцях цієї речовини, абсолютно однакові за всіма своїми властивостями і мають однаковий колір, питому вагу, твердість, теплопровідність, електропровідність та ін.

Необхідно мати на увазі, що реальні кристалічні речовини дуже часто містять постійні домішки й включення, що спотворюють їхні кристалічні ґратки, тому абсолютної однорідності в реальних кристалах часто не буває.

Анізотропність. При вивченні кристалічних ґраток можна переконатися, що відстань між складовими її частками в паралельних і непаралельних рядах різні; фізичні властивості кристалів (міцність, крихкість, твердість, величина теплового розширення, швидкість проходження різних хвиль, теплопровідність, електропровідність і ін.) проявляються залежно від напрямку рядів гра-

ток: для горизонтальних рядів вони можуть мати одне значення, для вертикальних - інше. Це явище називається **анізотропністю**, або нерівно-притаманністю, на противагу ізотропності (рівно-притаманності). У речовин, що характеризуються ізотропністю, фізичні властивості в усіх напрямках проявляються однаково.

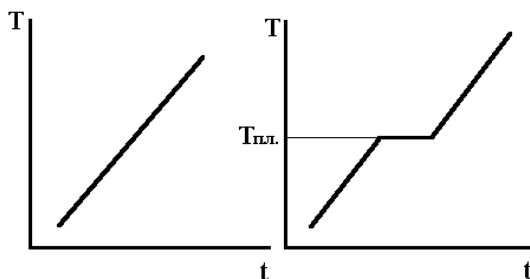
Дискретність внутрішньої будови означає, що властивості кристала не можуть бути однаковими там, де частка є, і там, де частки немає, або в місцях, у яких розташовані частки різних сортів. Однак для опису багатьох властивостей кристала досить обмежитися розглядом обсягів значно більших, ніж власний обсяг частки, і значно менших, ніж обсяг кристала в цілому. Саме в такому розумінні розглядають кристал як середовище суцільне й однорідне.

Здатність до самообмеження - властивість кристалів утворювати грані при їхньому вільному росту. Так, якщо виточену з будь-якої кристалічної речовини кульку, наприклад повареної солі, помістити в її перенасичений розчин, то через якийсь час ця кулька набуде форми куба. На противагу цьому скляна кулька не змінить своєї форми, тому що аморфна речовина не може самообмежуватися.

Здатність до самообмеження, тобто набувати багатогранної форми в результаті вільного росту у відповідному середовищі, характерна тільки для кристалічних речовин.

Постійна точка плавлення. Якщо нагрівати кристалічне тіло, то температура його буде підвищуватися до певної межі; при подальшому нагріванні речовина почне плавитися, а температура на якийсь час залишиться постійною, тому що все тепло піде на руйнування кристалічних ґраток. Температура, при якій починається плавлення, називається **температурою плавлення**.

Якщо підвищення температури аморфних і кристалічних речовин зобразити графічно, то для аморфних тіл крива нагрівання буде мати плавний характер; для кристалічних тіл крива нагрівання буде мати ламаний характер, де горизонтальна ділянка відповідає температурі плавлення (рисуюнок 1.6).



Рисуюнок 1.6 - Графічна залежність кривих нагрівання для аморфних (а) та кристалічних тіл (б)

1.6 Аморфні тіла

Рентгеноструктурні дослідження дозволили встановити, що існують і такі тверді тіла, у яких частинки розташовані зовсім безладно, подібно до того, як це спостерігається в рідинах або газах. Такі тіла називаються **аморфними**, тобто **безформними**, оскільки на відміну від кристалічних вони не утворюють багатогранників. До аморфних належать мінеральні тіла, фізичні властивості яких у всіх напрямках однакові. **Аморфність** твердих мінералів чітко проявляється в процесі їхнього росту - вони ростуть в усі сторони з однаковою швидкістю, у результаті чого в остаточному підсумку (в ідеальних умовах) утворюють шароподібне тіло. Такі елементи структури, як грані, ребра й вершини, у них відсутні.

У них взаємне розташування структурних одиниць характеризується наявністю порядку тільки у взаємному

розташуванні найближчих сусідів - так званий ближній порядок, у той час як тверді тіла - кристали - мають, крім того, також дальній порядок, тобто строгу періодичність в розташуванні частинок, що складають кристал. Цікаво, що ті самі речовини в багатьох випадках можуть бути й кристалічними, й аморфними. Так, наприклад, із цукрового розплаву може утворитися кристалічний цукор, якщо розплав буде застигати повільно, і цукор-льодяник, якщо той самий розплав буде застигати швидко.

Отже, головна відмінність кристалічної речовини від аморфної полягає в тому, що її атоми, іони або молекули розташовуються в просторі закономірно в певному порядку, а в аморфної - безладно.

1.7 Закон сталості кутів кристалів

Цей закон був відкритий Стено (1638-1687рр.), Ломоносовим (1711-1765рр.), Роме-де-Лілем (1736-1790рр.) незалежно один від одного.

Закон Роме-де-Ліля полягає в такому:

кути між відповідними гранями (і ребрами) у всіх кристалах однієї й тієї самої речовини постійні.

Залежно від умов росту число, форма й розміри граней змінюються. Незмінними залишаються лише кути між відповідними гранями зростаючого кристала (*рисунок 1.7*)

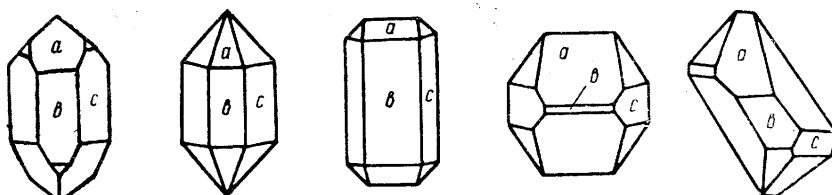


Рисунок 1.7 - Зовнішня форма різних кристалів кварцу (a-, b-, c-грані)

Відповідно до вищевикладеного закону кристали певної речовини характеризуються своїми певними кутами. Тому в більшості випадків вимірюванням кутів можна довести належність досліджуваного кристала до тієї або іншої речовини. Звідси зрозуміло, яку величезну роль зіграло знання закону сталості кутів в історії вивчення кристалів.

1.8 Гоніометри

Із цим законом також пов'язане введення в науку вимірів кутів між гранями посередництвом прикладного гоніометра, винайденого у XVIII ст. Каранжо. Зображення цього простого приладу подане на *рисунку 1.8*.

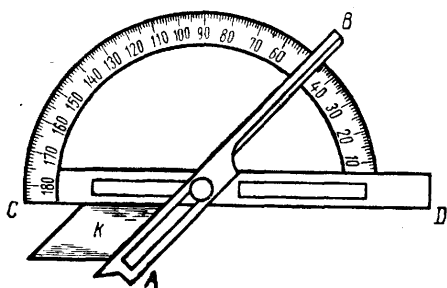
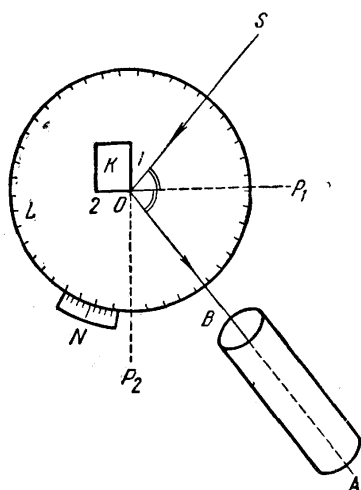


Рисунок 1.8 -Дотичний гоніометр

Буквою **К** тут позначений досліджуваний кристал, затиснутий між двома металевими лінійками **AB** і **CD**. Відліки беруться за допомогою краю **AB** по транспортиру, приєднаному до **CD**.

Згодом, через порівняно малу точність виміру (не більше 0.5°), прилад Каранжо поступився своїм місцем відбивним гоніометрам.



Кращим кроком в області гоніометричного дослідження кристалів став винахід у першій половині минулого сторіччя однокружного відбивного гоніометра (Г.В.Вола-стон, Є.Мітчерліх).

Принцип пристрою однокружного гоніометра показаний на *рисунку 1.9*.

Рисунок 1.9 - Схема вимірювання кристала за допомогою гоніометра

Основні його частини представлені градуйованим лімбом **L**, ноніусом **N** і зоровою трубою **AB**.

Вимірюваний кристал **K** прикріплюється в середині лімба з таким розрахунком, щоб одне з його ребер збігалось з віссю обертання лімба **O**. Кристал висвітлюється джерелом світла **S**.

Обертаючи лімб **L** навколо осі **O**, приводимо кристал у таке положення, при якому промінь **SO**, падаючи на одну із двох граней, що утворить ребро, сполучене з **O**, відбивається в напрямку **OA** й потрапляє в зорову трубу **AB** (вісь обертання лімба **O** орієнтована нормально до площини падаючих і відбитого променів **SOA**).

Нехай відбитий промінь отриманий від грані **1**. Тоді, зловивши в трубі **AB** відбиття джерела світла **S** від грані **1** і привівши його в центр поля зору, беремо перший

відлік за ноніусом. При цьому нормаль до грані, що відбиває, $1-OP_1$ є бісектрисою кута SOA .

У такий же спосіб вдруге, обертаючи лімб, зовнюємо відображений промінь від грані **2** і беремо другий відлік. І тут нормаль до грані $2-OP_2$ буде також являти собою бісектрису кута SOA . Різниця обох відліків дає нам кут між нормальми до граней **1** і **2** ($\angle OP_1 : -OP_2$). Кут між гранями **1** і **2** дорівнює 180° мінус вимірюваний кут між нормальми. Розглянутий прилад відрізняється високою точністю, але разом з тим має ряд істотних недоліків.

Таким чином, вимір усіх кутів навіть тільки одного кристала вимагає довгої й кропіткої роботи. Недарма стародавні натуралісти порівнювали роботу гоніометриста в розумінні необхідної точності, спритності й уміння з мистецтвом досвідченого фехтувальника. Незважаючи на це, як уже зазначалося, результати виміру на однокружному гоніометрі відрізняються великою точністю.

У двокружному гоніометрі кожна нормаль грані визначається сферичними координатами ϕ (фі) і ρ (ро), які відлічуються по горизонтальному й вертикальному колах - лімбах. Кути ϕ і ρ використовуються як для визначення в просторі прямої лінії, так і для визначення положення точки (проекція нормалі грані) на поверхні сфери. Таким чином, гоніометричне визначення кутів між гранями кристалів дає можливість не тільки провести їхню діагностику, але й підтвердити закон сталості двогранних кутів, побудувати об'ємну модель кристала, а також вирішити ряд інших кристалографічних завдань і математичним шляхом розрахувати символи граней, ребер та ін.

1.9 Формула Вульфа-Брегга

Тепер ці кути вимірюють за допомогою рентгенограм, для чого не обов'язково мати великий кристал із

правильним зовнішнім огранюванням, а досить крупинки кристалічної речовини. Оскільки довжини хвилі рентгенівського випромінювання в порівнянні з міжатомними відстанями в кристалічних структурах, де кристали є природними дифракційними ґратками. Саме за допомогою дифракції рентгенівських променів була доведена ґраткова будова кристалів.

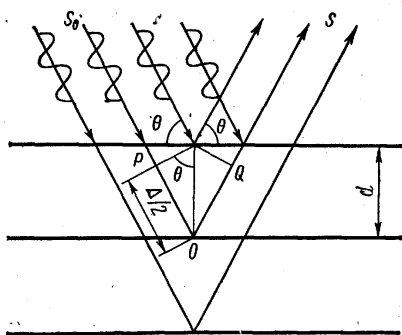


Рисунок 1.10 - До виведення рівняння Вульфа-Брегга

Схема, що пояснює дифракцію, подана на *рисунку 1.10*:

S₀ - пучок монохроматичних рентгенівських променів, що падають під кутом **Θ** на родину паралельних атомних площин;

S - пучок дифрагованих променів. Дифраговані промені підсилюють один одного, якщо відповідно до умови інтерференції різниця ходу **Δ** між ними дорівнює цілому числу довжин хвиль, тобто:

$$\Delta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

Із креслення видно, що різниця ходу між падаючим і дифрагованим променями дорівнює

$$\Delta = PO + OQ = 2PO = 2d \sin \Theta.$$

Щоб хвилі між двома сусідніми плоскими сітками дали максимум інтенсивності, необхідне виконання основного закону дифракції рентгенівських променів у кристалах

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

Ця рівність виражає вимоги Вульфа - Брегга. Інакше кажучи, якщо промінь із довжиною хвилі λ падає на сукупність паралельних атомних площин, що знаходяться один від одного на відстані d , то він породжує дифрагований промінь, що йде так, як ішов би промінь, відбитий під кутом Θ . Таким чином, при певних кутах падіння плоскі сітки в структурі кристала можуть «відбивати» рентгенівські промені. Ці відбиття (точніше максимума інтенсивності дифрагованих променів) можна зареєструвати на фотографічній пластинці за допомогою іонізаційного спектрометра. Симетричний закономірний візерунок на рентгенограмі відображає симетрію й закономірність структури кристала й дає можливість вимірювати відстані між атомними площинами й кути між ними, які на багатогранних формах кристалів є кутами між гранями. За рентгенограмами можна вивчати структури кристалів, знаходити міжплощинні відстані d , діагностувати кристалічні речовини.

Розділ 2 Метод кристалографічного індицирування Закон цілих чисел

2.1 Символи вузлів

Якщо один з вузлів ґраток вибрати за початок координат, то будь-який інший вузол ґратки визначається радіусом-вектором $\mathbf{R} = t\mathbf{a} + p\mathbf{b} + r\mathbf{c}$, де t , p , r — три числа, які називають індексами даного вузла. Сукупність чисел t , p , r (записана в подвійних квадратних дужках $[[t\ p\ r]]$), називається символом вузла. Числа в символі пишуться підряд, без ком, читаються порізно. Коми ставляться лише в тих випадках, коли індекс двозначний.

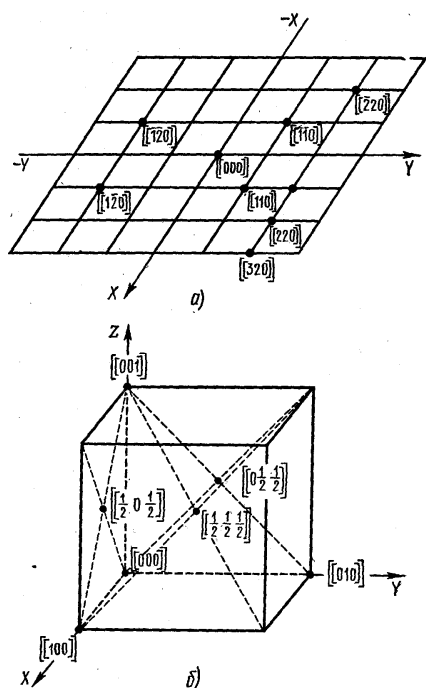


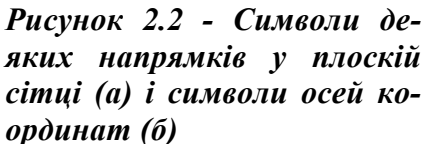
Рисунок 2.1 - Позначення вузлів на плоскій сітці (а) та символів вершин і

2.2 Символи рядів (ребер)

Ряд, або вузлова пряма, а також ребро кристалічного багатогранника характеризуються нахилом в обраній системі координат. Якщо ряд не проходить через початок координат, подумки зрушимо його паралельно самому собі так, щоб він пройшов через початок координат. Тоді напрямок ряду визначиться двома точками: початком координат і будь-яким вузлом ряду. Символ цього вузла беруть за символ ряду й пишуть у квадратних дужках [тпр]. Очевидно, цей символ характеризує родину паралельних

Знак мінус пишеться над цифрою.

Наприклад, $[[130]]$ читається "один, три, нуль", $[[0-23]]$ - "нуль, мінус два, три". На *рисунку 2.1 а* показані символи декількох вузлів у косокутній площиній сітці (індекс по третій осі дорівнює нулю), а на *рисунку 2.1 б* - символи вершин, центрів граней і центра елементарного осередку, якщо одна з вершин осередку взята за початок координат.



Осі координат **OX**, **OY**, **OZ** мають відповідно символи $[100]$, $[010]$, $[001]$ (див. *рисунк* 2.2 б).

Плоскі сітки в просторових ґратках і відповідні їм грані кристалічного багатогранника теж характеризуються нахилом у заданій системі координат. Будь-яка грань кристала паралельна будь-якій плоскій сітці, отже, нескінченному числу паралельних їй плоских сіток.

рядів, а також і паралельні ребра кристалічного багатогранника. Грані кристала, що перетинаються по паралельних ребрах, утворюють пояс, або зону, а загальний напрямок цих ребер називається віссю зони. Символ **[т п р]** характеризує вісь зони. З *рисунка 2.2 а* видно, що, наприклад, ряд **[110]** можна характеризувати й символом **[220]**, **[330]** і т.п., але для визначення символу ряду прийнято вибирати вузол, найближчий до початку координат. Якщо індекси в

шення чисел $t:p:r$ характеризує нахил площини до осей координат. Таким же відношенням визначається й орієнтування всієї родини паралельних їй площин.

Так, для родини площин на *рисунку 2.3* маємо:

Номер площини	Відрізки по осях			M:n:p
	X	Y	Z	
1	a/2	b/3	∞	$1/2:1/3:\infty=3:2:\infty$
2	a	2b/3	∞	$1:2/3:\infty=3:2:\infty$
3	3a/2	b	∞	$3/2:1:\infty=3:2:\infty$
4	2a	4b/3	∞	$2:4/3:\infty=3:2:\infty$

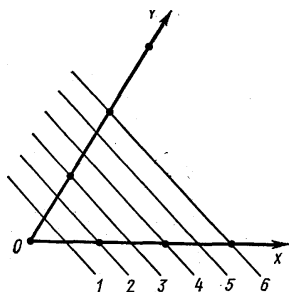


Рисунок 2.3 - До визначення символів родини паралельних площин

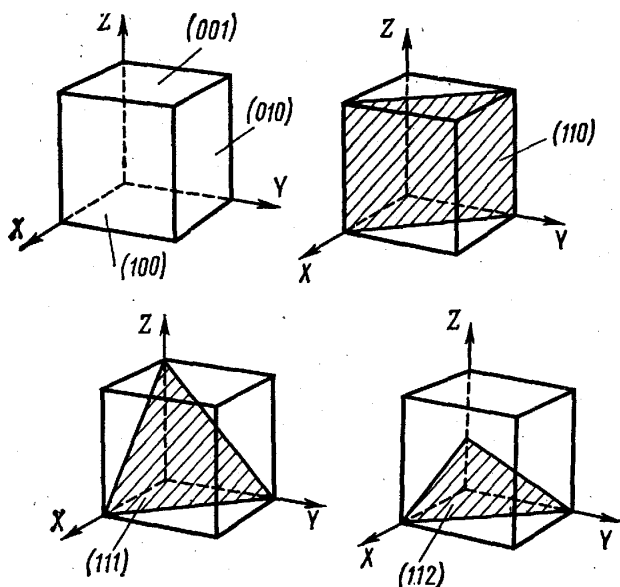
2.4 Параметри Вейса й індекси Міллера

Серію відношень раціональних чисел $t:p:r$ для всіх паралельних площин можна подати як відношення цілих взаємно простих чисел $p : q : r$, так званих параметрів Вейса. У наведеному прикладі $1/2:1/3:\infty = 1:2/3:\infty = 3/2:1:\infty = 2:4/3:\infty = \dots = p : q : r = 3:2:\infty$.

У кристалографії прийнято характеризувати площини (або нормалі до них) не параметрами, а так званими індексами Міллера. **Індекси Міллера** - це величини, зворотні параметрам Вейса, наведені до цілих чисел. Якщо параметри площини p, q, r , то індекси Міллера визначаються зі співвідношення

$$1/p : 1/q : 1/r = h : k : l.$$

У наведеному прикладі (див. *рисунок 2.4*) маємо $h:k:l = 2:3:0$.



Числа h , k , l називаються індексами площини;

де-
ксі

Рисунок 2.4-Символи площин в кубічній системі

написані підряд і узяті в круглі дужки, (hkl) називають символом площини; у нашому прикладі це (230) .

Символом $(h\ k\ l)$ характеризується вся сукупність паралельних площин. Цей символ означає, що система паралельних площин розсікає відрізок a на h частин, b - на k частин і c - на l частин, тобто відтинає на осях координат відрізки a/h , b/k , l/c . Отже, щоб побудувати площину $(h\ k\ l)$, треба нанести на осях координат ці відрізки й провести через них площину.

У загальному вигляді рівняння площини $(h\ k\ l)$ і всієї родини паралельних їй площин буде

$$hx+ky+lz=N,$$

де N - завжди ціле число; h, k, l - взаємно прості, цілі числа.

Для площини, що проходить через початок координат, $N=0$; для площини, найближчої до початку координат, $N=1$.

Запишемо рівняння площини ABC у параметричній формі $Ax+By+Cz=N$ або площини, що проходить через початок координат $Ax + By + Cz = 0$. Тут x, y, z - поточні координати.

З *рисунка 2.4* видно, що якщо площина паралельна осі координат, тобто перетинається із цією віссю в нескінченності, то індекс площини по цій осі буде $1/\infty = 0$. Символи координатних площин незалежно від кутів між осями завжди будуть $XOY = (001)$, $YOZ = (010)$, $YOZ = (100)$.

Метод опису граней і ребер кристала за допомогою індексів і символів був установлений задовго до того, як на досвіді була доведена ґраткова структура кристала. Він ґрунтувався на чудовому емпіричному законі кристалографії - законі цілих чисел.

2.5 Закон цілих чисел

Для пояснення закону за осі координат виберемо напрямок трьох непаралельних ребер кристалічного багатогранника, а за одиниці виміру (параметри) по цих осях - відрізки, що відтинаються на них будь-якою гранню кристала, взятої за «одичну» (див. *рисунок 2.5*).

Нехай «одична» грань відтинає на осях координат відрізки OA, OB, OC .

Закон цілих чисел, установлений Гаюї (1819), твердить:

для будь-яких двох граней реального кристала подвійні відношення параметрів дорівнюють відношенню малих цілих чисел, тобто

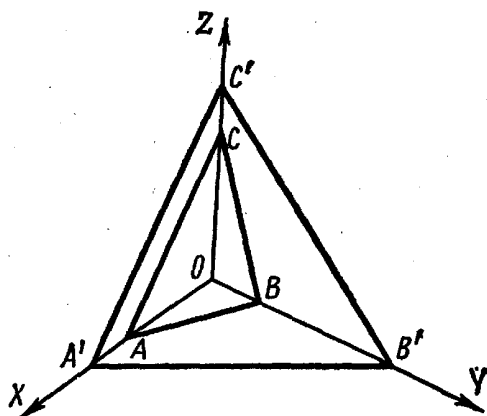


Рисунок 2.5 – Для пояснення закону Гаюї

$$OA'/OA : OB'/OB : OC'/OC = p : q : r,$$

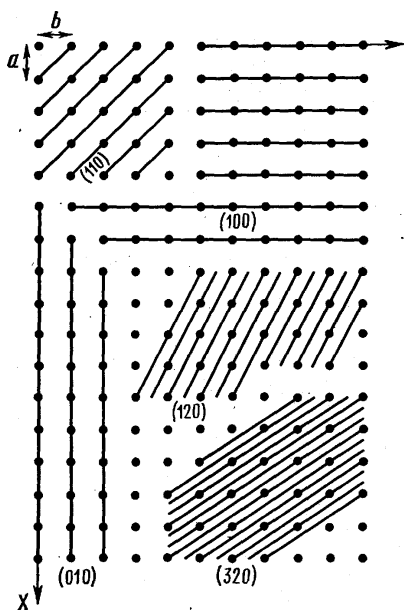
де **p, q, r** - цілі, взаємно прості й для реальних кристалів малі числа.

Цей закон називається також законом *раціональних відношень*, або законом *раціональності параметрів*.

Площина **A'B'C'** може бути гранню кристала, тільки якщо відрізки **OA', OB', OC'**, що відтинаються нею на осях координат, і “одиничні” відрізки **OA, OB, OC** пов'язані співвідношенням, наведеним вище. Саме тому на зростаючому кристалі з'являються тільки грані певного нахилу, характерного для даної речовини.

Інакше кажучи, на кристалічному багатограннику утворюються лише такі грані, для яких подвійні відношення відрізків, що відтинаються даною гранню й «одиничною» гранню на трьох ребрах кристала, взятих за осі координат, дорівнюють відношенню невеликих цілих, взаємно простих чисел.

Грані, для яких відношення **p:q:r** є ірраціональним, не можливі в реальному кристалі. Як правило, **p, q, r**



- числа, що не перевищують 5. Якщо ці числа будуть цілі, але більші 5, то грань можлива, але її поява малоймовірна.

Таким чином, відповідно до закону Гаюї нахил усякої грані кристала можна визначити трьома цілими числами, якщо за осі координат вибрати напрям трьох ребер кристала, а за параметри - відрізки, що відтинаються на цих осях однієї із граней кристала.

Рисунок 2.6 – Сліди площин з різними символами в простій кубічній решітці

На *рисунку 2.6* показані символи деяких площин у плоскій сітці (індекс по осі **Z** дорівнює нулю). Тут неважко помітити характерну рису, загальну для будь-яких структур: чим простіше символ площини (тобто чим менше значення індексів), тим більша ретикулярна щільність цієї площини. Площини з більшими індексами мають малу ретикулярну щільність. Оскільки загальне число вузлів у одиниці об'єму для кожної даної структури постійне, відстані між паралельними площинами будуть тим більші, чим більша ретикулярна щільність цих площин. Таким чином, площини з малими індексами мають більшу ретикулярну щільність і більші міжплощинні від-

стані. Саме ці площини найчастіше трапляються на реальних кристалах (закон Браве).

Отже, будь-яку кристалографічну площину й будь-яку грань кристала можна визначити трьома цілими числами-індексами Міллера, які являють собою:

1) коефіцієнти в рівнянні площини, написаному в параметричній формі (за умови, що координати виражені у відносних одиницях x/a , y/b , z/c), або

2) величини, обернено пропорційні відрізкам, що відтинаються площиною на осях координат, або

3) величини, пропорційні подвійним відношенням осевих відрізків відповідно до закону цілих чисел.

Розділ 3 Кристалографічні проекції

3.1 Сферична проекція

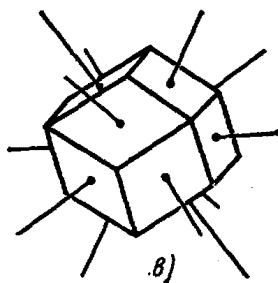


Рисунок 3.1 - Нормалі кристалографічного багатогранника

Візьмемо кристал. Проведемо прямі перпендикулярно до граней кристала (рисунок 3.1). Із точки перетину прямих опишемо сферу (рисунок 3.2 а). Перетин нормалей граней кристала з поверхнею сфери являє собою сферичну проекцію цих нормалей (рисунок 3.2 б). Кожна нормаль (як і будь-який інший напрямок) проектується на поверхню сфери проекцій у вигляді точки. На *рисунок 3.2* подана окремо повна сферична проекція кристала, кожній із точок проекції відповідає одна із граней кристала.

Сферичну проекцію можна будувати без заміни граней кристала їхніми нормалями. У цьому випадку всі грані кристала шляхом паралельного перенесення пере-

міщують у центр сфери проєкцій (одержують так званий кристалічний комплекс) і будують відбитки перетину цих граней зі сферою проєкцій.

Положення будь-якої точки на поверхні сфери проєкцій можна охарактеризувати двома сферичними координатами: ρ - полярна відстань, відлічувана за будь-яким напрямком від нуля (північний полюс) до 180° (південний полюс); ϕ - довгота, відлічувана по екватору від меридіана, взятого за нульовий меридіан (рис. 3.3).

Сферична проєкція кристала наочна, але для практичного застосування її треба спроектувати на площину й користуватися стереографічними, гномо-стереографічними й гномонічними проєкціями.

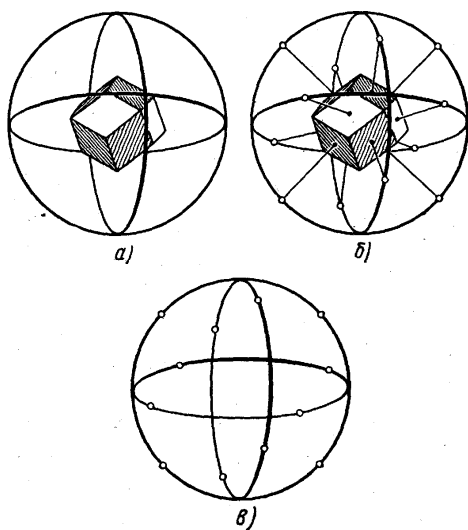


Рисунок 3.2 - Побудова сфери проєкції(а) та сферичної проєкції (б);сферична проєкція додекаедра(в)

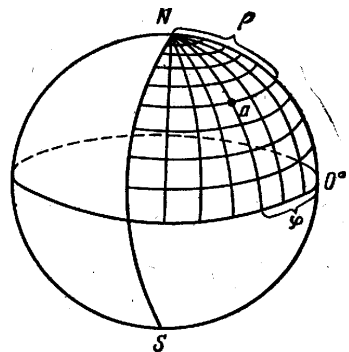


Рисунок 3.3 - Сферичні координати на поверхні сфери проєкцій

3.2 Стереографічна проєкція

За площину стереографічної проєкції Q вибирається екваторіальна площина, на яку сфера проєктується у вигляді кола проєкцій (рисунк 3.4). В одному з полюсів цієї сфери міститься точка зору («очна точка») S .

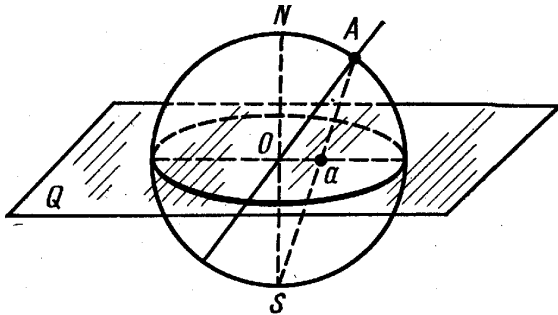


Рисунок 3.4 - Принцип побудови стереографічної проєкції

Щоб спроектувати пряму, наприклад OA , проводимо лінію AS від полюсної точки A на сфері проєкцій до точки зору S . Точка a є перетином лінії AS із стереографічною проєкцією напрямку OA .

Стереографічні проєкції напрямків зображуються точками всередині кола проєкцій (рисунк 3.5).

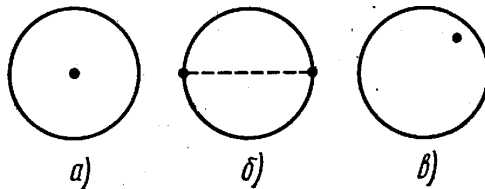


Рисунок 3.5 - Стереографічні проекції площин розміщених відносно площини проекції : а - перпендикулярно; б - у самій площині; в - під косим кутом до неї

Очевидно, вертикальний напрямок проектується як точка в центрі кола проекцій, горизонтальний - як дві точки на екваторі. Площина, що проходить через точку **О** і перетинає сферу, проектується на стереографічну проекцію у вигляді відповідної дуги великого кола.

Щоб не завантажувати креслення, проектують тільки перетин площини з верхньою півсферою, а нижню частину площини звичайно не проектують.

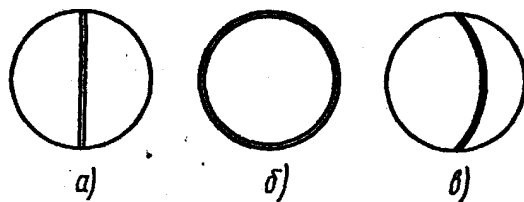


Рисунок 3.6 - Стереографічні проекції напрямків, розміщених відносно площини проекції: а- перпендикулярно; б- у самій площині; в- під косим кутом до неї

Стереографічні проекції горизонтальних площин (рисунок 3.6) являють собою коло, що збігається із границями кола проекцій; проекції вертикальних площин збігаються з діаметрами кола проекцій, а проекції похилих площин зображуються дугами, що опираються на кінці діаметра кола проекцій.

Для побудови стереографічної проекції особливо важливі дві її властивості:

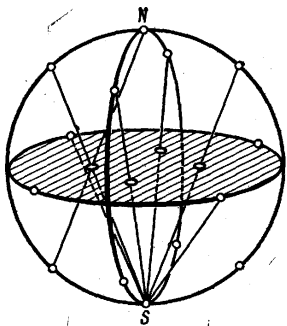
1) будь-яке коло, проведене на сфері, зображується на стереографічній проекції також колом (в окремому випадку прямою лінією);

2) на цій проекції не спотворюються кутові співвідношення: кут між полюсами граней на сфері, вимірюваний по дугах більших кутів, дорівнює куту між стереографічними проекціями тих самих дуг.

Сtereoграфічні проекції використовуються головним чином для відображення симетрії кристала.

3.3 Гномостереографічна проекція

Ця проекція найчастіше застосовується для зображення кристалічних багатогранників. При цьому проектується не багатогранник, а його полярний комплекс, тобто не грань кристала, а нормаль до грані.



Площиною гномостереографічної проекції, як і стереографічної, служить екваторіальна площина сфери проекцій. Гномостереографічна проекція кристала являє собою

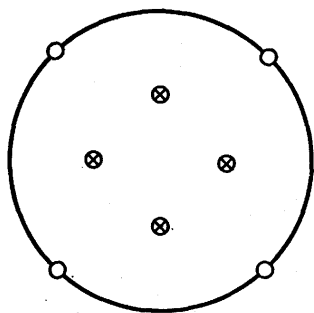
Рисунок 3.7 а - Принцип побудови гномостереографічної проекції

сукупність стереографічних проекцій нормалей до граней кристала. Щоб одержати гномостереографічну проекцію площини, проводять нормаль до цієї площини до перетину зі сферою проекцій і далі лінію, що з'єднує отриману полюсну точку з точкою зору **S** (див. *рисунок 3.4* вище).

Щоб побудувати гномостереографічні проекції нормалей, що перетинають кулю в нижній півсфері, переносять точку зору в північний полюс сфери (рис. 3.7 а), інакше нормалі спроектувались би поза колом проекцій. Проекції граней, розміщених вище площини проекції, позначають маленькими колами, а нижче - хрестиками. Іноді верхню грань зображують порожнім маленьким колом, нижню - заштрихованим.

Горизонтальні грані проектується в центрі кола проекцій (верхня – маленьким колом, нижня — хрестиком), вертикальні грані - на самому колі проекцій, а косі грані - усередині нього. Чим крутіше нахил косої грані, тим далі від центра розміщується її точка, що проектується.

На *рисунку 3.7 б* наведена гномостереографічна проекція граней кристала, показаного на наведених раніше рисунках. Гномостереографічні проекції напрямків (ребер кристала) зображуються так само, як і нормалі до граней.



Велике коло, центром якого є центр кола проекцій, є геометричне місце полюсів всіх вертикальних граней, а нормалі до них лежать у горизонтальній площині (і саме в площині великого кола).

Рисунок 3.7 б - Гномостереографічна проекція граней додекаедра

Комплекс граней, нормалі до яких лежать в одній площині, утворюють зону, тобто сукупність граней, паралельні одному ребру - так званої осі зони. Проекції граней, що належать одній зоні (таутозональні грані), розташовуються на одній дузі великого кола.

3.4 Гномонічна проекція

Цей вид проекції широко застосовується в рентгеноструктурному аналізі.

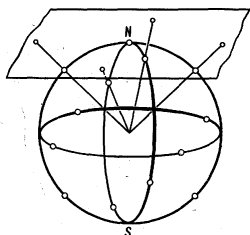


Рисунок 3.8 - Принцип побудови гномонічних проекцій

Площина гномонічної проекції паралельна площині стереографічної і гномостереографічної проекції, але вона не екваторіальна, а дотична до північного полюса сфери проекцій (рисунок 3.8). Нормаль до грані кристала, проведена із центра сфери проекцій, триває до перетину із площиною проекції.

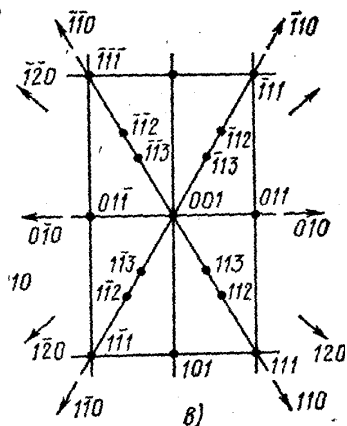


Рисунок 3.9 - Гномонічна проекція кристала топазу

Гномонічна проекція площини являє собою точку, проекція напрямку - пряму. Проекція граней однієї зони лежить на одній прямій. Полюси граней, перпендикулярні до площини проекції, відсуюються в нескінченність. Їх положення на проекції показується стрілками (рис. 3.9).

Недоліком гномонічної проекції є те, що в ній не збережені кутові співвідношення: кути між лініями зон на проекції не дорівнюють кутам між відповідними площинами.

нами однієї зони на кристалі. Більшою ж перевагою цієї проекції є те, що координати точок прямо пропорційні індексам Міллера.

3.5 Сітка Вульфа

Для вирішення кількісних завдань за допомогою стереографічної і гномостереографічної проекцій користуються звичайно градусними сітками.

Найбільш часто застосовувана сітка Вульфа.

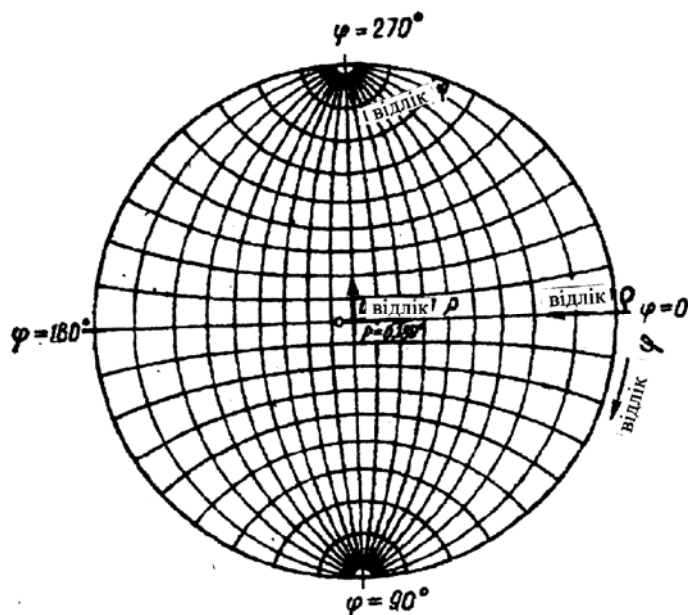


Рисунок 3.10 - Схема сітки Вульфа та відліку кутів за нею

Сітка Вульфа (рисунок 3.10) - це стереографічна проекція всієї системи меридіан і паралелей, нанесених на поверхню сфери. Площиною проекцій є площина од-

ного з меридіанів. Положення будь-якої точки на сітці Вульфа визначається її сферичними координатами φ і ρ .

Сітка Вульфа стандартно креслиться на колі діаметром 20 см, лінії паралелей і меридіанів проводять через 2° . Відстані між ними можна розділити на око ще на 4 частини, тобто працювати з точністю до 0.5° .

Розділ 4 Симетрія кристалів

4.1 Загальні поняття про симетрію кристалів

Симетрією називається властивість геометричних фігур повторювати свої аналогічні частини деяке ціле число разів.

Симетрія геометричних тіл має два поняття: геометричне й фізичне. Якщо з геометричної точки зору до симетричних тіл відносять тіла, які складаються з однакових за зовнішньою формою й розміром частин, то фізична симетрія передбачає не тільки геометричну рівнозначність, але й фізичну - колір, твердість та ін.

Елементами симетрії називають допоміжні геометричні образи (точки, прямі, площини), за допомогою яких виявляється симетрія фігури або багатогранника.

Елементи симетрії кристалів

- центр інверсії **C**;
- поворотні осі симетрії **L**;
- інверсійні осі симетрії **L_i**;
- площини симетрії **P**;
- одиничні напрямки **ОН**.

4.2 Центр інверсії (C)

Центром інверсії називається така точка всередині фігури, через яку, якщо провести пряму, то з обох сторін від неї на однакових відстанях перебувають аналогічні частини фігури. Як видно з *рисунка 4.1*, проведені прямі **AA₁**, **BB₁** і **DD₁** на однакових відстанях від точки **C** з обох

сторін мають аналогічні частини трикутників ABC і $A_1B_1C_1$. При цьому верхній трикутник ABC повернутий відносно нижнього трикутника $A_1B_1C_1$ на 180° . Це явище й одержало назву **інверсії**, а сама точка C , через яку проходить відбиття трикутника ABC у трикутник $A_1B_1C_1$, - **центра інверсії**. На *рисунку 4.1 б* зображені два паралелограми, грані яких також пов'язані між собою центром інверсії.

Наявність центра інверсії в об'ємній моделі зображена на *рисунку 4.1*. Як видно, будь-яка пряма, проведена через центр цього багатогранника з обох сторін від точки

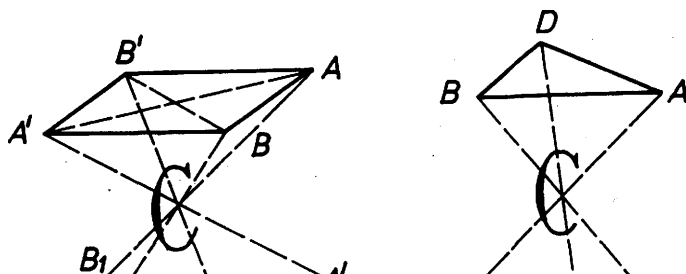


Рисунок 4.1 - Два трикутники (а) та два паралелограми (б) пов'язані між собою центром інверсії

C на од-

накових відстанях, перетинає аналогічні частини фігури, тобто якщо з однієї сторони точки C розміщена вершина A , відповідно із другої сторони на тій самій відстані розміщена аналогічна вершина A_1 . Це стосується будь-яких точок, які можна розмістити як на ребрах, так і на гранях кристала.

На відміну від *рисунка 4.1 а*, у якому центр інверсії наявний, у багатограннику, зображеному на *рисунку 4.1 б*, центр інверсії відсутній. Це пов'язане з тим, що хоч прямі AA_1 і CC_1 з обох сторін від точки O мають однакові частини фігури (вершина - вершина, ребро - ребро), пряма

BB_1 з обох сторін від точки O перетинає різні частини фігури: OB – грань, OB_1 – вершину. Таким чином, необхідною умовою наявності центра інверсії в кристалах є наявність попарно-паралельних граней. Якщо в кристалі наявна хоча б одна грань, що не має собі паралельної, то центр інверсії відсутній.

На моделях кристалів центр інверсії можна визначити в такий спосіб. Покладемо модель будь-якою гранню на стіл. Якщо у всіх випадках угорі виявляється грань, паралельна і рівна першій, то центр інверсії є, якщо ж угорі виявиться ребро або вершина, або грань, паралельна, але не рівна першій, то центра інверсії в кристалі не існує (рисунки 4.2).

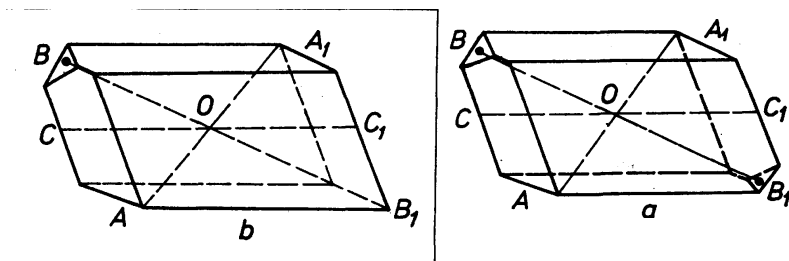
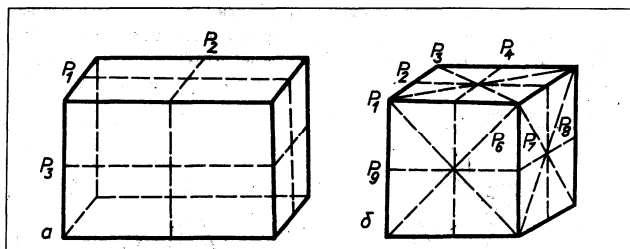


Рисунок 4.2 - Ілюстрація до пояснення наявності (а) і відсутності (б) центра інверсії в об'ємних моделях кристалів

4.3 Площина симетрії (L)

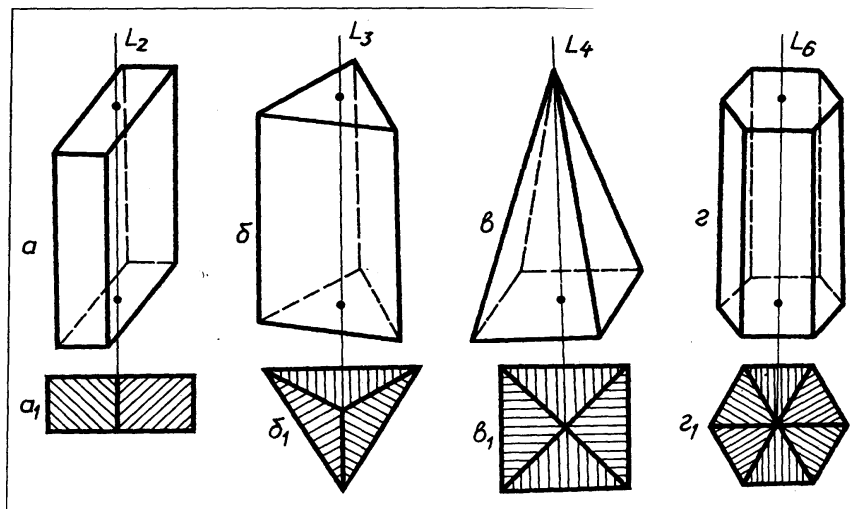
Площиною симетрії називається уявна площина, що ділить фігуру на дві рівні частини, і коли одна частина є дзеркальним відображенням іншої.



**Рисунок 4.3 - Площини симетрії в багатогранниках:
а-прямокутний паралелепіпед; б-куб**

Для визначення площин симетрії модель багатогранника необхідно встановити в певне положення (щоб не порахувати ту саму площину кілька разів). Площини симетрії проходять через середини граней ребер, а також вздовж ребер або через протилежні вершини. Наприклад: у прямокутного паралелепіпеда (рисунок 4.3 а) існує три площини симетрії (дві вертикальні P_1 і P_2 і одна горизонтальна P_3), а в кубі (рисунок 4.3 б) – дев'ять (чотири вертикальні P_1, P_2, P_3, P_4 , чотири похилі P_5, P_6, P_7, P_8 і одна горизонтальна P_9).

4.4 Поворотні осі симетрії (L)



Поворотною віссю симетрії називається пряма, при повороті навколо якої на 360° частини фігури повторюються "n" ціле число разів. При цьому частини фігури розміщені так, що шляхом їхнього обертання навколо осі на деякий кут фігура займає в просторі те саме положення, що вона займала й до повороту, тільки на місці одних частин розміщуються інші, аналогічні їм. При цьому сполучаються не тільки окремі частини, але й ціла фігура сама з собою. Наприклад, на *рисунку 4.4* зображені три призми (а, б, г) і одна піраміда (в).

Якщо провести осі, перпендикулярні до їхніх підстав, то побачимо, що при повороті навколо обраних осей на 360° у першій призмі (L_2) є дві аналогічні частини, у другій - (L_3) - три й у третій (L_6) - шість; у піраміді (L_4) - чотири. Отже, для того щоб одержати характеристику осі

Рисунок 4.4 - Приклади багатогранників з поворотними осями симетрії: а- L_2 ; б- L_3 ; в- L_4 ; г- L_6

симетрії, необхідно знайти найменший кут повороту, що приведе до самосполучення аналогічних частин фігури. Такий кут називається **елементарним кутом повороту α** . Відповідно порядок осі симетрії відповідає числу, що показує, скільки разів елементарний кут α повторюється при обертанні кристала навколо осі симетрії на кут 360° .

У кристалічних багатогранниках існують поворотні осі симетрії другого (L_2 , $\alpha = 180^\circ$), третього (L_3 , $\alpha = 120^\circ$), четвертого (L_4 , $\alpha = 90^\circ$) і шостого (L_6 , $\alpha = 60^\circ$) порядків (*рисунк 4.4*). Осі першого порядку (L_1 , $\alpha = 360^\circ$) наявні у всіх кристалах у необмеженій кількості й визначальному значенні для систематики кристалічних тіл не мають. Осі п'ятого, сьомого й вище непарних, а також парних восьмого, дванадцятого й іншого порядків у кристалах відсутні.

Доказ неможливості осі п'ятого порядку.

Допустимо, що вісь п'ятого порядку в кристалах існує й проходить перпендикулярно до площини креслення. Позначимо її вхід точкою O (рисунк 4.5). Візьмемо

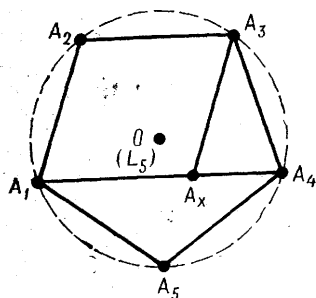


Рисунок 4.6 - До доведення про неможливість існування в кристалах осі симетрії п'ятого порядку

найближчий, але такий, що не збігається із точкою виходу п'ятої осі на вузол кристалічної ґратки A_1 , що лежить у площині рисунка.

Можливо, що при обертанні навколо осі п'ятого порядку при повороті на 72° вузол A_1 перейде в положення A_2, A_3, A_4, A_5 , поки

не опише повне коло й не повернеться у своє вихідне положення.

Ці п'ять вузлів, що лежать в одній

площині, повинні утворити плоску сітку, що являє собою сукупність вузлів просторових ґраток.

З'єднавши точки A_1 і A_4 , одержимо пряму, паралельну стороні A_2A_3 правильного п'ятикутника. Відомо, що всі паралельні ряди ґраток мають однакові між вузлові проміжки. Тому, відклавши на прямій A_1A_4 відрізок, що дорівнює A_2A_3 , ми одержимо всередині п'ятикутника вузол A_x , який лежить ближче до O , тобто до осі п'ятого порядку, ніж кожна із точок A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 .

Таким чином, ми дійшли висновку, що суперечить прийнятій умові, що точка A_1 взята найближчою до осі п'ятого порядку, що суперечить ґратчастій будові кристалічних речовин.

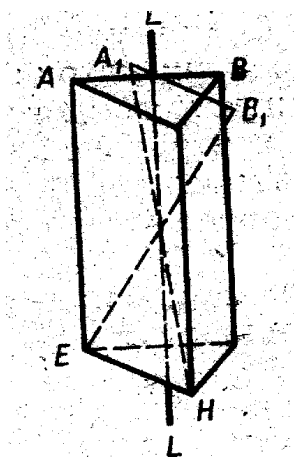
Такий самий доказ можна навести для осей сьомого, восьмого й іншого вищого порядків. Що стосується осей другого, третього, четвертого й шостого порядків,

то, дотримуючись вищенаведеного доказу, можна дійти висновку, що вони існують.

4.5 Інверсійні осі симетрії (L_i)

Інверсійною віссю симетрії називається пряма, при повороті навколо якої на 360° з відповідним перенесенням - відбиттям (інверсією) через центр кристала аналогічні частини сполучаються самі із собою "n" ціле число раз. У кристалах можуть бути наявними інверсійні осі четвертого L_{i4} і шостого L_{i6} порядків, інші осі відповідають раніше розглянутим елементам симетрії: $L_{i1}=C$; $L_{i2}=P$; L_{i3} - відповідає осі симетрії третього порядку (L_3) за наявності центра інверсії.

Для визначення інверсійних осей симетрії кристал рекомендується орієнтувати так, щоб L_{i4} або L_{i6} розміщалися вертикально. У подальшому при такій орієнтації кристал повертається на 60° або на 90° , а елементи кристала (вершини, ребра, грані) переносяться через його центр на протилежні сторони. Якщо після повороту навколо заданої осі зазначені елементи огранювання (вершина, ребро, грань) верхньої частини кристала будуть являти собою відбиття-інверсію через центр нижньої частини, то дана вісь дійсно є віссю інверсії певного порядку (L_{i4} або L_{i6}), якщо ж немає - інверсійна вісь відсутня. Порядок осі визначається сумою частин кристала, які повторюються при його повороті на 360° .



Розглянемо інверсійну вісь у багатограннику, зображеному на *рисунку 4.6*. Він має вісь третього порядку L_3 (пряма LL), що одночасно є інверсійною віссю симетрії шостого порядку (L_{i6}). При повороті всіх частин багатогранника навколо осі LL на 60° і

подальшому відбитті їх у центральній точці фігура сполучиться сама із собою. Так, після повороту ребра **AB** навколо **LL** на 60° воно займе положення **A₁B₁**, що

Рисунок 4.7 - Приклад багатогранника з інверсійною віссю третього порядку

шляхом відбиття через центр сполучить **A₁B₁** з ребром **HE**.

При повному повороті на 360° таких сполучень буде шість. Отже, вісь **LL** є інверсійною віссю шостого порядку. Для прикладу визначимо елементи симетрії куба (рисунк 4.7). У кубі можна встановити центр інверсії **C**, 3 осі четвертого порядку – **3L₄**, що проходять через середини граней; 4 осі третього порядку **4L₃**, що проходять через вершини куба; 6 осей другого порядку – **6L₂**, що проходять через середини ребер і 9 площин симетрії. Всі вони можуть бути виражені формулою **3L₄4L₃6L₂9PC**.

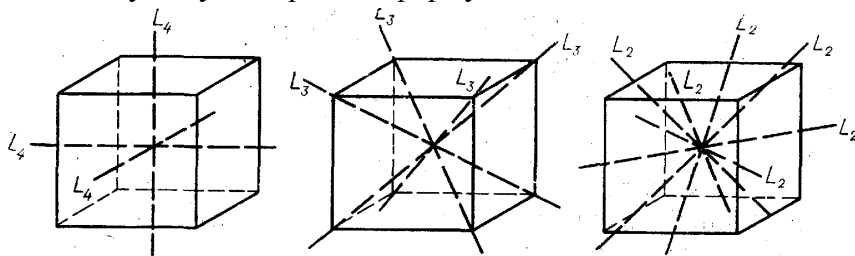


Рисунок 4.7 - Можливі елементи симетрії куба

4.6 Принцип Кюрі

На *рисунку 4.8* показані плоскі сітки паркету або мозаїки, складені з однакових багатокутників. Видно, що осередки з осями симетрії 2, 8, 4, 6 заповнює площина симетрично й безупинно. Але безупинно заповнити площину п'яти- або семикутниками не вдається - залишаються дірки.

На візерунку паркету такі дірки заповнюються іншими фігурками, що порушують симетрію, але в системі матеріальних частинок наявність таких «дірок» створювала б можливість переміщення частинок, тобто нестійкість структури.

Може здатися, що восьмикутники все-таки заповнюють площину, тобто що вісь **8** (**L₈**) у безперервному візерунку можлива. Насправді дірки між восьмикутниками (*рисунок 4.8*) довелося заповнити квадратами, а в результаті змінилася симетрія: як не дивно, але в цьому візерунку симетричною осі **8** восьмикутника немає; є тільки вісь **4**, тому що восьмикутник симетрично оточено лише чотирма квадратами. Розглядаючи симетрію фігури, потрібно чітко розрізняти, чи говоримо ми про симетрію тільки самої фігури або ж про симетрію фігури і її оточення. В окремо взятого восьмикутника, звичайно, є симетрії **8** (**L₈**), але в оточенні інших восьмикутників його симетрія понизилася до осі **4** (**L₄**), що видно з чотирьох квадратиків.

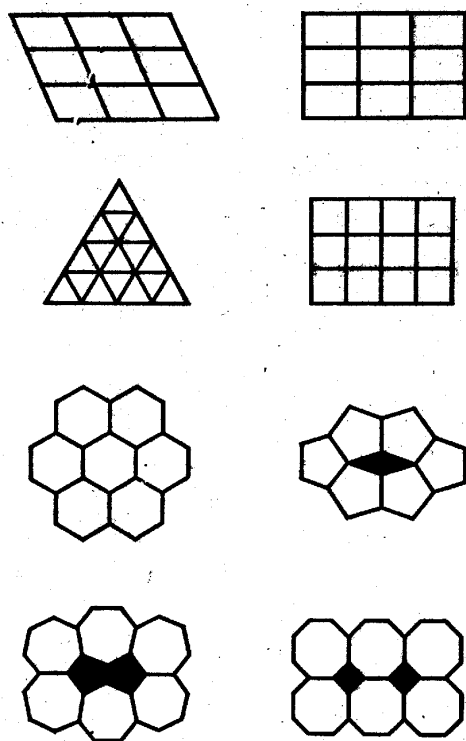


Рисунок 4.8 - Плоскі сітки складені з багатогранників з осями симетрії 8-го порядку

Раніше говорилося, що в куба є три осі 4 ($3L_4$), чотири осі 3 ($4L_3$), шість осей 2 ($6L_2$). Вісь 4 виходить у центрі грані куба, там само перетинаються чотири площини симетрії $4m$ (L_44P).

Нарисуємо на такій грані рівносторонній трикутник.

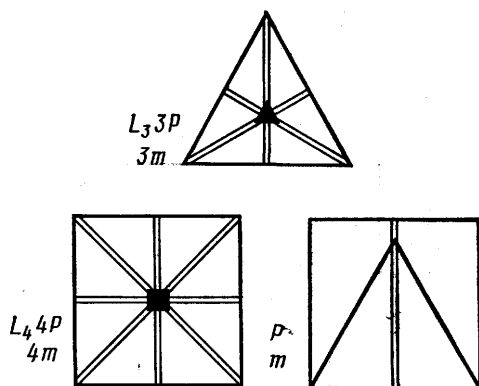


Рисунок 4.10 - До ілюстрації принципу Кюрі

У самого багатокутника є вісь **3** (L_3) і вздовж її три площини симетрії **3m**($L_3 3P_1$). Але якщо трикутник перебуває на грані куба, то квадрат і трикутник «втрачають» осі симетрії й частину площин, а «виживає»

тільки одна загальна площина симетрії (рисунок 4.9).

Це **окремі випадки принципу Кюрі**: якщо накладаються одне на одне два явища або явище й навколишнє його середовище, то зберігається лише та симетрія, що є загальною для обох.

4.7 Одиничні напрямки (ВІН)

Одиничним напрямком називається напрямок (пряма) у кристалах, що не має собі аналогічного, тобто не повторюється. У кристалах може бути наявним один одиничний напрямок (рис. 4.10 а), три (рис. 4.10 б).

Відносно розміщення одиничних напрямків щодо елементів симетрії, то вони можуть проходити через центр інверсії (рисунок 4.10 а), збігатися із площинами й осями симетрії або розміщатися перпендикулярно до них (рисунок 4.11 б, в, г, д).

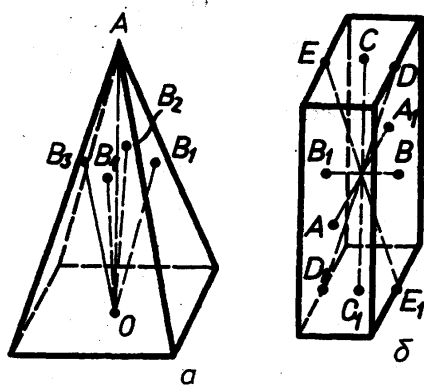


Рисунок 4.10 - Приклади багатогранників з різною кількістю одиничних напрямків

Повторювані в кристалі напрямки, зв'язані елементами симетрії, називаються симетрично-рівними. В кубі будь який напрямок повторюється декілька разів.

Наприклад, потрійна вісь трапляється чотири рази ($4L_3$), четверна вісь – тричі ($3L_4$) і т.д., з цього випливає, що у кубі немає одиничних напрямків, а існують лише симетрично-рівні.

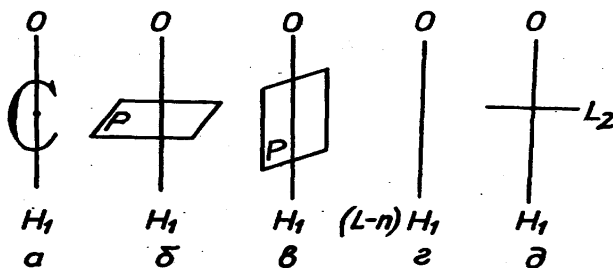


Рисунок 4.12- Можливі варіанти розміщення одиничних напрямків відносно елементів симетрії

4.8 Сингонії кристалів

Для систематики кристалів 32 класи симетрії ділять на сім сингоній (систем), об'єднуючи в одній сингонії декілька класів, які мають один або декілька подібних елементів симетрії при однаковому числі одиничних на-

прямків (грец. сл. «сингонія» означає подібнокутність). Для зручності математичного запису кристалічних багатогранників на відміну від аналітичної геометрії для кожної сингонії обирають свою систему координат і кожну сингонію характеризують своїм елементарним паралелепіпедом. Зовнішня форма макроскопічного кристала (кристалічного багатогранника) є відображенням його елементарного (атомного) паралелепіпеда, біля вершин якого знаходяться атоми. Кристал отримують шляхом багаторазового (практично нескінченного) повторення таких елементарних паралелепіпедів вздовж трьох його ребер, які вибрані як координатні осі. У кристалографії масштаб виміру вздовж кожної з трьох координатних осей в загальному випадку беруть різний, що відповідає різним міжатомним відстаням у кристалі вздовж різноманітних кристалографічних напрямків.

Кожний елементарний паралелепіпед характеризується трьома осяовими відрізками **a**, **b**, **c**, які дорівнюють сторонам елементарної комірки й трьом кутам **α**, **β**, **γ** між його координатними осями. Шість перелічених величин називаються параметрами, або постійними решітками, а величини **a**, **b**, **c** - періодами решітки.

Таблиця 4.1-Характеристика паралелепіпедів сингоній

Сингонія	Характеристика сингонії	Кількість класів у сингонії
Триклинна	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	2
Моноклинна	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	3
Ромбічна	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3
Ромбоєдрична	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	5
Тетрагональна	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	7
Гексагональна	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	7

Кубічна	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	5
Всього		32

Характеристики елементарних паралелепіпедів кожної сингонії за їх формою і типові приклади кристалів в сингоніях наведені нижче:

1 Триклинна сингонія. До неї відносять два класи симетрії L_1 і C , в яких відсутні осі і площини (таблиця 4.1).

Усі три кути між ребрами елементарних паралелепіпедів просторової решітки кристалів цієї сингонії косі. Всі напрямки в кристалах одиничні.

2 Моноклинна сингонія. Сюди належать три класи симетрії, які мають або одну P , або одну L_2 , або L_2PC (кожний з простих елементів симетрії наявний лише в єдиному числі). Між ребрами елементарного паралелепіпеда лише один кут косий. Кристали цієї сингонії містять множину одиничних напрямків і множину симетрично-рівних. Усім напрямкам, косим до L_2 або P , відповідають симетрично-рівні напрямки. Всі напрямки, які лежать у площині симетрії або в площині, перпендикулярній до L_2 , а також збігаються з L_2 або з нормаллю до P , є одиничними.

3 Ромбічна сингонія також об'єднує три класи симетрії. Вони характеризуються наявністю подвоєних і потроєних простих елементів симетрії, але не містять поворотних осей вище L_2 . Всі кути між ребрами елементарного паралелепіпеда прямі. У кристалів ромбічної сингонії три одиничних напрямки, які збігаються з $3L_2$ або з нормальми до P .

4 Ромбоєдрична сингонія включає п'ять класів, які мають один-єдиний напрямок, який збігається з єдиною L_3 . Цю сингонію можна розглядати також як окремий випадок у гексагональній сингонії. Елементарним

паралелепіедом просторової решітки у кристалів даної сингонії є ромбоedr.

5 Тетрагональна сингонія складається з семи класів, які мають єдиний одиничний напрямок, який збігається з одиничною L_4 або L_{i4} .

6 Гексагональна сингонія об'єднує сім класів, які характеризуються єдиним одиничним напрямком L_6 або L_{i6} .

7 Кубічна сингонія. Завжди має декілька осей з порядком вище L_2 , обов'язково наявним $4L_4$. Одиничних напрямків немає.

Сингонії групуються в три категорії: нижню - триклинна, моноклинна й ромбічна; середню - ромбоedrична, тетрагональна й гексагональна; вищу - кубічна (див. таблицю 4.2).

З таблиці випливає, що для кристалів вищої сингонії, в усіх групах сполучень елементів симетрії завжди є чотири осі третього порядку і немає одиничного напрямку.

Для кристалів середніх сингоній характерна наявність лише однієї осі вищого порядку. Ця вісь може бути третього (для триклинної сингонії), четвертого (для тетрагональної сингонії) або шостого (для гексагональної сингонії) порядків. Ці осі завжди збігаються з одиничним напрямком у кристалах.

У кристалах нижчої сингонії завжди є декілька одиничних напрямків і немає осей симетрії вищого (тобто вище другого) порядку. Для ромбічної сингонії може існувати декілька осей другого порядку в поєднанні з іншими елементами симетрії; для моноклинної - лише одна вісь другого порядку; у триклинній сингонії всі елементи симетрії, окрім центра інверсії, відсутні.

Таблиця 4.2 - 32 види симетрії кристалів

Категорія	Сингонія	Вид симетрії						
		примітивний	центральний	планальний	аксіальний	плансимальний	інверсійно-примітивний	Інверсійно-планальний
Нижча	Триклинна	L_1	C	-	-	-	-	-
	Моноклінна	-	-	P	L_2	L_2PC	-	-
	Ромбічна	-	-	L_22P	$3L_2$	$3L_23P$ C	-	-
Середня	Тригональна	L_4	L_3C	L_33P	L_33L_2	L_33L_23PC	-	-
	Тетрагональна	L_4	L_4PC	L_44P	L_44L_2	L_44L_25PC	L_{i4} ($=L_2^*$)	L_{i4} ($=L_2^*$) $2L_22P$
	Гексагональна	L_6	L_6PC	L_66P	L_66L_2	L_66L_27PC	L_{i6} ($=L_3P$)	$L_{i6}3L_23P$ ($=L_33L_24P$)
Вища	Кубічна	$3L_24L_3$	$3L_24L_33P$ C	$3L_{i4}4L_36P$	$3L_44L_36L_2$	$3L_44L_36L_29P$ C		

4.9 Решітки Браве

Решіткою Браве називається група трансляцій, які характеризують положення матеріальних частинок в просторі.

Решітки Браве обираються таким чином, щоб:

1) симетрія їх залишалася такою самою, як і симетрія всієї решітки; 2) число прямих кутів і рівних ребер було б максимальним, а 3) об'єм решітки мінімальним.

Внаслідок таких умов вибору решітки Браве можуть бути примітивними, базоцентрикованими, об'ємноцентрикованими та гранецентрованими.

У примітивній решітці матеріальні частинки знаходяться лише в її вузлах (біля вершин елементарних паралелепіпедів).

Примітивні комірки Браве – це ті основні комірки, за якими були охарактеризовані сингонії кристала. Розподіл решіток Браве за сингоніями і характеристика їхніх параметрів подані в таблиці 4.3.

При визначених співвідношеннях між **a, b, c, α , β , γ** вигідно користуватися не примітивними, а складними решітками, оскільки вони краще відображають симетрію структури.

У непримітивних решітках частинки розміщуються як у вузлах решітки або ж в центрі двох протилежних граней (базоцентрикована), або в центрі решітки (об'ємноцентрикована), або в центрі кожної грані (гранецентрована).

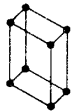
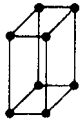
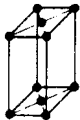
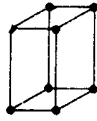

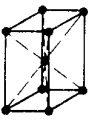

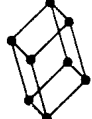
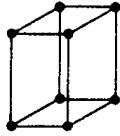
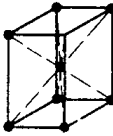

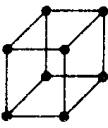
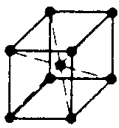
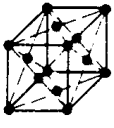
У гексагональній сингонії за примітивну елементарну комірку беруть призму з ребром, паралельним осі z , і основою в формі ромба ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Комірка визначається двома параметрами **a** і **c**, але не відповідає симетрії всієї решітки. Тому користуються гексагональною призмою, яка складена із трьох примітивних комірок. Ця комірка уже не примітивна, а базоцентрикована.

Для тетрагональної сингонії примітивної елементарної комірки, яка задовольняє умови вибору решіток Браве, є ромбоедр, у якого $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c}$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (таблиця 4.3)

Отже, будь-яка із 14 комірок Браве являє собою сукупність всіх еквівалентних вузлів кристалічної решітки, які можна поєднати один з одним шляхом трансляції. Комірки Браве вичерпують всі можливі варіанти простих решіток, які складаються із атомів одного сорту, які можуть бути побудовані на основі семи сингоній кристалів.

Складні комірки, які утворені різноманітними (структурно нетотожними) атомами, складаються з декількох (за числом різноманітних атомів) взаємопроникаючих простих решіток Браве.

Таблиця 4.3 – 14 комірок Браве

Системи і приклади	Тип решітки			
	примітивна	базоцентрирована	об'ємноцентрована	гранецентрована
Триклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Ромбічна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{TiO}_2$				
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

4.10 Зворотні ґратки

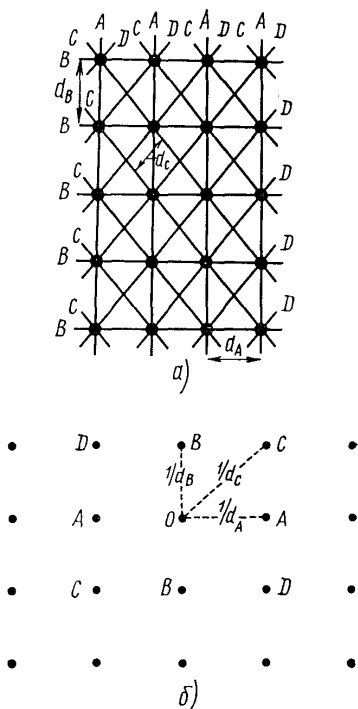
У рентгеноструктурному аналізі кристалів і фізиці твердого тіла зручно мати справу з так званими *зворотними ґратками*, що будуються в такий спосіб:

1) якщо звичайні прямі ґратки побудовані на векторах трансляцій \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , то осі зворотної до неї ґратки \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* визначаються як векторні добутки

$$\mathbf{a}^* = [\mathbf{b} \times \mathbf{c}], \quad \mathbf{b}^* = [\mathbf{c} \times \mathbf{a}], \quad \mathbf{c}^* = [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]; \quad (1)$$

2) осеві параметри зворотних ґраток \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* дорівнюють зворотним величинам міжплощинних відстаней плоских сіток прямих ґраток, перпендикулярних до цієї

осі. Кожній площині $\{hkl\}$ прямої решітки відповідає у зворотних ґратках вузол $[[hkl]]^*$. Нескінченний рідині паралельних площин $\{hkl\}$ у просторі прямих ґраток відповідає у просторі зворотних ґраток нескінченна родина точок $[[hkl]]^*$ уздовж напрямку, нормального до цих площин. Відстані цих точок від точки, взятої за початок координат у зворотному просторі, дорівнюють $1/d$, $2/d$, $3/d$, ..., де $d = d_{hkl}$ — відстань між площинами $\{hkl\}$ у прямій ґратці (рисуюнок 4.12).



Рисуюнок 4.12 - Прямі (а) і зворотні (б) ґратки

Зоні площин прямих ґраток відповідає сітка із точок (вузлів) зворотних ґраток, причому вісь зони прямих ґраток нормальна до площини сітки зворотних ґраток. Нарешті, прямим просторовим ґраткам із площин $\{hkl\}$ відповідають зворотні тривимірні ґратки із точок $[[hkl]]^*$.

Основні вектори a^*, b^*, c^* зворотних ґраток визначаються векторними добутками (1) або скалярними добутками:

$$\begin{aligned}(a^* \cdot a) &= (b^* \cdot b) = (c^* \cdot c) = 1, \\ (a^* \cdot b) &= (a^* \cdot c) = (b^* \cdot c) = (b^* \cdot a) = (c^* \cdot b) = (c^* \cdot a) = 0.\end{aligned}\tag{2}$$

З рівності (1) видно, що вектор a^* нормальний до площини векторів b і c і т. п. Трійка векторів a^*, b^*, c^* вибирається так, щоб вони, як і вектори a, b, c , становили праву трійку.

Вектори a^*, b^*, c^* являють собою площинки елементарних паралелограмів у координатних площинах прямих ґраток, а за абсолютною величиною вони обернено пропорційні міжплощинним відстаням прямих ґраток:

$$|a^*| = \frac{b \times c}{(a \cdot [b \times c])}, \quad |b^*| = \frac{[c \times a]}{(b \cdot [c^* \cdot a])}, \quad |c^*| = \frac{[a \times b]}{(c \cdot [a \cdot b])}$$

(у знаменнику - мішаний добуток векторів).

Прямі й зворотні ґратки сполучені взаємно, тобто ґратки, побудовані на осях a, b, c , є зворотними стосовно ґраток a^*, b^*, c^* , а ґратки, побудовані на векторах a^*, b^*, c^* , - зворотними стосовно ґраток a, b, c .

Наведемо *основні властивості зворотних ґраток*.

1 Вектор

$$H_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^* \tag{3}$$

зворотних ґраток перпендикулярний до площини (hkl) прямої ґратки, а довжина цього вектора дорівнює зворотній величині відстані d між площинами $\{hkl\}$ прямої ґратки, тобто

$$|H_{hkl}^*| = |ha^* + kb^* + lc^*| = \frac{1}{d_{hkl}}, \quad (4)$$

2 Об'єм V^* елементарного осередку зворотних ґраток дорівнює зворотній величині об'єму V елементарного осередку прямих ґраток (і навпаки):

$$V^* = (a^* [b^* \times c^*]) = 1/V, \quad (5)$$

$$V = (a [b \times c]) = 1/V^*.$$

Для доведення першої властивості помітимо, що площина ABC із індексами (hkl) за визначенням, відтинає на координатних осях прямих ґраток відрізки $a/h, b/k, c/l$ (рисунок 4.13).

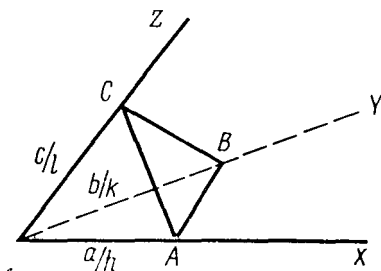


Рисунок 4.13- До пояснення властивостей зворотних ґраток

Отже, вектор $(\frac{a}{h} - \frac{b}{k})$, тобто відрізок AB на *рисунку 4.13* лежить у площині (hkl) . Цей вектор перпендикулярний до того, що їхній скалярний добуток дорівнює нулю:

$$(H_{hkl}^* (\frac{a}{h} - \frac{b}{k})) = (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot (\frac{a}{h} - \frac{b}{k}) = (\frac{h}{h} \cdot a \cdot a^*) - (\frac{k}{k} \cdot b \cdot b^*) = 0. \quad (6a)$$

Точно так само вектор H_{hkl}^* перпендикулярний до вектора $(\frac{a}{h} - \frac{c}{l})$, тобто до відрізка CA на *рисунку 4.13*

$$(H_{hkl}^* (\frac{a}{h} - \frac{c}{l})) = (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot (\frac{a}{h} - \frac{c}{l}) = (\frac{h}{h} \cdot a \cdot a^*) - (\frac{l}{l} \cdot c \cdot c^*) = 0. \quad (6b)$$

Якщо вектор H_{hkl}^* зворотних ґраток нормальний до двох непаралельних напрямків у площині (hkl) , то він нормальний до самої площини (hkl) . Якщо \mathbf{n} — одиничний ве-

ктор нормалі до площини (hkl) , то $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}/h)$ — міжплощинна відстань для родини паралельних площин $\{hkl\}$. Оскільки $\mathbf{n} = \mathbf{H}^*/|\mathbf{H}^*|$, а також враховуючи рівність (2), отримаємо :

$$d_{hkl} = \frac{(n \cdot a)}{h} = \frac{(H^* \cdot a^*)}{h|H^*|} = \frac{1}{|H^*|} = \frac{1}{|ha^* + kb^* + lc^*|}. \quad (7)$$

Перша властивість доведена.

Друга властивість безпосередньо складається із визначень і формул (1) і (3). Таким чином,

$$|a^*| = 1/d_{100}, |b^*| = 1/d_{010}, |c^*| = 1/d_{001};$$

$$|a| = 1/d_{100}^*, |b| = 1/d_{010}^*, |c| = 1/d_{001}^* \quad (8)$$

Кожній площині (hkl) прямої решітки відповідає вузол $[[hkl]]^*$ зворотних ґраток. Оскільки прямі й зворотні ґратки сполучені взаємно, така ж відповідність є між вузлами прямих ґраток і площинами зворотних ґраток.

Покажемо, наприклад, що оберненою до гранецентрованої ґратки буде об'ємно - центрована ґратка. Справді, у гранецентрованих кубічних ґратках відстані між площинами $\{100\}$, $\{010\}$ або $\{001\}$ дорівнюють $a/2$. Отже, у зворотних ґратках уздовж осей \mathbf{X} , \mathbf{B} , \mathbf{Z} є точки, розміщені на відстанях $\frac{1}{a/2} = 2/a$. Їхні символи $[[\frac{2}{a} 00]]$; $[[0 \frac{2}{a} 0]]$; $[[00 \frac{2}{a}]]$.

Відстані між площинами $\{111\}$ у прямих ґратках дорівнюють $\sqrt{3}/a$, отже, у зворотних ґратках цим площинам відповідає точка на прямій $\langle 111 \rangle^*$ на відстані $\sqrt{3}/a$ від початку координат; якщо початок координат збігається з вершиною куба, то точка $[[\sqrt{\frac{3}{a}} \sqrt{\frac{3}{a}} \sqrt{\frac{3}{a}}]]$ знаходиться в центрі куба. Ті самі співвідношення для ромбічних осередків показані на *рисунку 4.14*

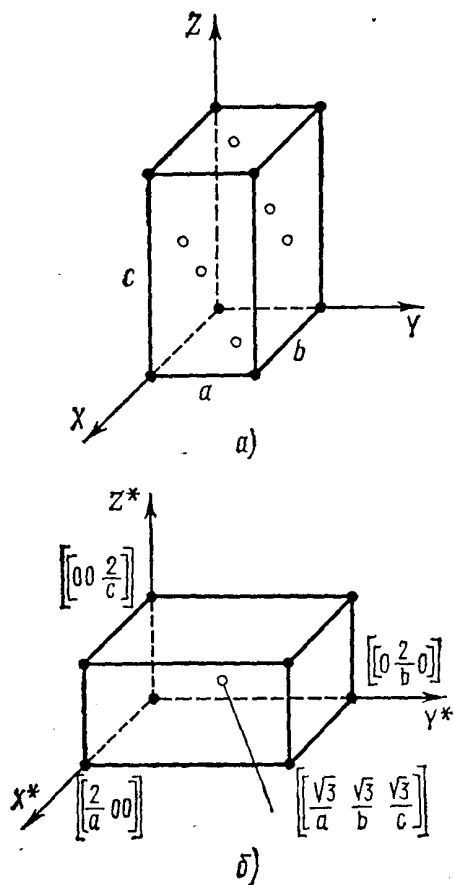


Рисунок 4.14 - Пряма гранецентрована (а) і зворотна до неї об'ємно - центрована (б) ґратки

Аналогічно можна показати, що кубічній об'ємно - центрованій ґратці відповідає обернена гранецентрована.

Міллерівські індекси системи паралельних площин прямих ґраток є координатами ряду зворотних ґраток.

З формул (1), (2), (3) неважко вивести співвідношення між параметрами прямого осередку $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, і зворотного осередку $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$:

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{1}{V} [b \times c] = \frac{[b \times c]}{(a \cdot [b \times c])}, \\ b^* &= \frac{1}{V} [c \times a] = \frac{[c \times a]}{(b \cdot [c \times a])}, \\ c^* &= \frac{1}{V} [a \times b] = \frac{[a \times b]}{(c \cdot [a \times b])} \end{aligned} \quad (9)$$

звідки

$$\begin{aligned} |a^*| &= \frac{1}{V} bc \sin \alpha, \\ |b^*| &= \frac{1}{V} ca \sin \beta, \\ |c^*| &= \frac{1}{V} ab \sin \gamma \end{aligned} \quad (9a)$$

і

$$\begin{aligned} \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \sin \gamma}, \\ \cos \beta^* &= \frac{\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma}, \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta}. \end{aligned} \quad (10)$$

Поняття про зворотні ґратки вводиться в основному для опису періодичного розподілу відбиваючої здатності кристала стосовно рентгенівських променів. Відбиття рентгенівських променів від площин структури кристала описується формулою **Вульфа — Бреґга**.

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

де λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

d - міжплощинна відстань для родини паралельних відбиваючих площин; n - ціле число, що характеризує порядок дифракційного спектра.

З умови Вульфа - Брегга видно, що при постійній λ великому d відповідає малий кут θ , тобто чим більше міжплощинна відстань, тим ближче напрямок відбитих променів до напрямку падаючого пучка. Відбиття рентгенівських променів від нескінченно протяжних ідеальних кристалів повинні бути точковими.

Кожен вузол зворотних ґраток відповідає можливому відбиттю від площин прямих ґраток кристала. Напрямок вектора зворотних ґраток H_{hkl}^* збігається з напрямком відбиття від площин $\{h\ k\ l\}$, а n -й вузол зворотних ґраток у цьому ряді відповідає відбиттю n -го порядку від цих площин.

4.11 Антисиметрія

Перетворення антисиметрії вводяться для об'єктів, що мають властивість змінювати знак. Прикладом може бути позитивний або негативний електричний заряд.

Операції антисиметрії перетворюють об'єкт у симетрично еквівалентне положення та одночасно змінюють його знак.

Як зазначив Шубніков, такі фізично реальні об'єкти, як електрон і позитрон, провідник у діелектрику й діелектрик у провіднику, крапелька води в повітрі й пухирець повітря у воді, фотографічні негатив і позитив, форми росту й форми розчинення кристалів, вимагають введення в навчання про симетрію поняття протилежно рівних або антирівних фігур. *Антирівними* вважаються фігури геометрично рівні, але які мають різний знак.

Щоб скласти зрозуміле уявлення про антирівність фігур, наведемо приклад А. В. Шубнікова: візьмемо рукавички, виготовлені зі шкіри, пофарбованої з лицьової сто-

рони в чорний, а з виворотного боку в білий колір (рисунк 4.16).

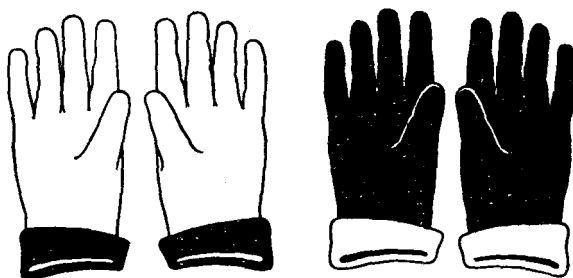


Рисунок 4.16 - Антирівні фігури за Шубніковим

Рукавичка може бути: 1) правою білою із чорним одворотом, 2) лівою білою із чорним одворотом, 3) правою чорною з білим одворотом, 4) лівою чорною з білим одворотом.

Праву рукавичку при бажанні можна вивернути на виворіт і надягти на ліву руку. У цьому розумінні кожна рукавичка є чорною й білою, правою й лівою. При цьому:

- дві праві білі рукавички рівні;
- права біла й права чорна антирівні;
- права й ліва білі енантіоморфні;
- права біла й ліва чорна антиенантіоморфні.

Нагадаємо, що перетворення у звичайній площині симетрії зв'язують між собою дзеркально рівні фігури, не повертаючи їх «з особи навиворіт». Перетворення ж у площині антисиметрії не тільки переводить білу рукавичку в дзеркально рівне положення, але й робить її чорною (рисунк 4.17 а).

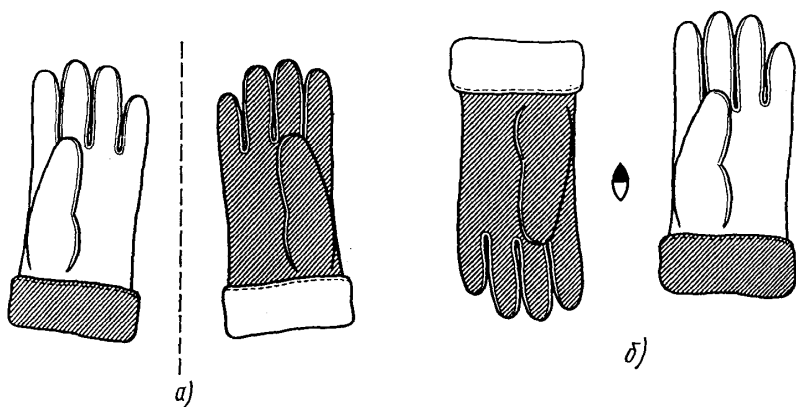


Рисунок 4.17 – Перетворення площиною антисиметрії (а) і віссю антисиметрії другого порядку (б)

На *рисунок 4.17 б* показано перетворення антисиметричною віссю («антивіссю») другого порядку, перпендикулярною до площини креслення: чорна рукавичка повертається на 180° у площині креслення й одночасно перетворюється в білу.

Чорний і білий кольори тут символізують зміну знаку властивості, наприклад знаку електричного заряду, знаку спіна електрона.

Сполучаючи праву білу рукавичку із правою чорною, одержимо праву рукавичку, що не має кольору, тобто «сіру». Класичне навчання про симетрію мало справу саме з «сірими» фігурами. На *рисунок 4.18* порівняні деякі перетворення симетрії й антисиметрії.

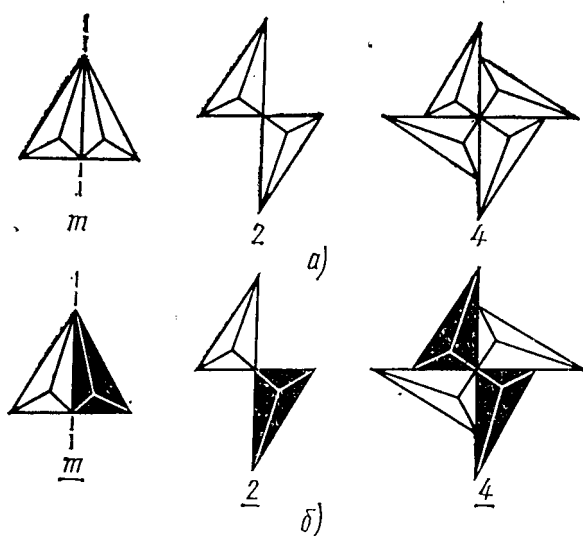


Рисунок 4.18 - Симетричні (а) і антисиметричні (б) перетворення

Групи симетрії, у які входять операції антисиметрії, називають «чорно-білими» групами. Для кінцевих кристалографічних фігур існує 58 точкових чорно-білих груп. Введення антисиметричної трансляції збільшує число осередків Браве на площині від п'яти до десяти, а в просторі замість 14 «сірих» осередків Браве виходить 36 тривимірних «чорно-білих» осередків Браве.

Нескінченні перетворення описуються чорно-білими, або так званими шубніковськими групами, їх є 1651. В їх число входять й 230 відомих нам просторових груп.

Поняття антисиметрії відіграє істотну роль при визначенні структури кристалів і симетрії елементарних частинок.

Частина II

Кристалохімія

Розділ 1 Кристалохімія. Типи зв'язків у кристалах

Кристалохімія вивчає зв'язок між атомною будовою (структурою) кристалів і їх хімічними, фізичними й геометричними властивостями. Існує кілька різних типів зв'язків. Залежно від того, які елементарні частинки розміщуються у вузлах кристалічних ґраток, варто розрізняти іонні, атомні й молекулярні зв'язки.

Іонний, або гетерополярний, зв'язок спостерігається в іонних кристалічних будовах і виникає між двома різнойменно зарядженими іонами. Взаємодія електростатичних сил притягання й відштовхування стримує іони на певній відстані один від одного. Іонний зв'язок найбільш простий й найчастіше поширений серед неорганічних сполук, зокрема, він спостерігається у багатьох мінералів: галогідів, нітратів, карбонатів, сульфатів і ін.

Сполуки з іонними зв'язками легко дисоціюються у водному розчині, тобто добре розчиняються. Вони відрізняються високою температурою плавлення, скляним блиском. Такі сполуки погано проводять електрику. Прикладом мінералів з іонним типом зв'язку може служити галіт **NaCl**.

Ковалентний, або гомополярний, зв'язок здійснюється в атомних й частково іонних кристалічних будовах за рахунок появи в сусідніх атомах загальних електронів. У цьому випадку два атоми або іона ніби «стягуються» разом завдяки появі в них загальних електронних оболонок. Цей зв'язок дуже міцний, чим і пояснюється підвищена твердість мінералів з ковалентним зв'язком.

Усі мінерали з ковалентним зв'язком звичайно гарні ізолятори, нерозчинні у воді; більшість із них відрізня-

ється алмазним блиском і підвищеною твердістю. Типовим прикладом мінералів з ковалентним зв'язком є алмаз.

Металевий зв'язок проявляється тільки в атомних будовах. Він характеризується тим, що у вузлах кристалічної решітки розміщуються ядра атомів, ніби занурені в газ, що складаються з вільних електронів, які рухаються подібно часткам газу. Кожний атом кристалічної решітки віддає свої електрони й стає при цьому позитивно зарядженим іоном, так званим атомним кістяком. Віддані ж електрони не закріплюються за яким-небудь атомом, а перебувають «у загальному користуванні» у вигляді електронного газу. Притягання між позитивно зарядженими іонами й негативно зарядженими вільними електронами врівноважує сили відштовхування, що виникають між однаково зарядженими частинками. Це й обумовлює міцність структури.

Вільне переміщення електронів визначає цілий ряд властивостей, характерних для речовин з подібним типом зв'язку: гарну електро- і теплопровідність, металевий блиск, ковкість. Прикладом речовин з таким типом зв'язку є самородні метали (мідь, золото, срібло й ін.).

Залишковий, або молекулярний, зв'язок. У молекулярних кристалічних решітках зв'язок здійснюється між двома молекулами за рахунок так званих залишкових сил (або зв'язків Ван-дер-Ваальса).

Хоча кожна молекула електростатично нейтральна й у ній урівноважені всі заряди, багато молекул являють собою диполь, тобто центр ваги всіх позитивно заряджених частинок у них не збігається із центром ваги всіх негативно заряджених частинок. Внаслідок появи диполя різні частини однієї й тієї самої молекули здобувають певний заряд, хоча в цілому молекула залишається нейтральною, оскільки різнойменні заряди один одного врівноважують. Проте внаслідок утворення диполя між

двома молекулами виникають залишкові зв'язки - вони взаємодіють один з одним, тому що різні їхні частинки здобувають різнойменні заряди. Природно, що ці залишкові сили, або, як їх називають, сили Ван-дер-Ваальса дуже невеликі. Тому при найменшому зовнішньому впливі (нагріванні, тиску й ін.) молекули легко роз'єднуються. Цим пояснюється, наприклад, крихкість, а також леткість сірки. При нагріванні сірки молекули набувають більшої швидкості руху й при цьому легко відриваються одна від одної. Кристалічні структури з молекулярним зв'язком є гарними діелектриками, відрізняються невеликою твердістю, крихкістю, мають невисокі точки-плавлення й кипіння. Молекулярний тип зв'язку найбільш характерний для органічних сполук.

У більшості природних кристалічних речовин проявляється не одна, а дві або навіть кілька типів зв'язків; наприклад, для графіту характерна наявність ковалентного зв'язку між атомами й залишкового між шарами.

1.1 Іонні (атомні) радіуси

Атом являє собою складну систему, що складається з позитивно зарядженого ядра й негативно заряджених електронів. У випадку нерівності зарядів ядра й електронної оболонки виникають позитивно або негативно заряджені іони - катіони або аніони. Природно, що між іонами діють і сили притягання, і сили відштовхування, які в остаточному підсумку визначають ті відстані, які між ними встановлюються. У результаті в кожного іона або атома з'являється відома сфера дії, що характеризується певним радіусом, іонним для іона й атомним для атома.

Таким чином, **атомним або іонним радіусом** називається та мінімальна відстань, на яку центр сфери даного атома (іона) може наблизитися до поверхні сусідніх атомів (іонів). Атомні (іонні) радіуси фактично визначають відстань між вузлами решітки й, таким чином, хара-

ктер структури даної кристалічної речовини. Атомні (іонні) радіуси різних хімічних елементів мають неоднакову величину.

Величина атомного (іонного) радіуса залежить від ряду причин, головними з яких є:

1) заряд іона; позитивно заряджені катіони мають звичайно менший радіус сфери дії, а негативно заряджені аніони - більший радіус, ніж радіус сфери дії нейтрального атома. Це пояснюється тим, що позитивно заряджений іон несе меншу кількість електронів у порівнянні з атомом, а в негативно зарядженого іона є надлишок електронів;

2) поляризаційна здатність атома або іона, тобто здатність атома або іона під впливом зовнішнього електричного поля змінювати свою конфігурацію, що позначається на величині атомного або іонного радіуса. Оскільки поляризаційна здатність залежить від типу зв'язку й інтенсивно проявляється при ковалентному зв'язку, то й величина іонного (атомного) радіуса істотно залежить від ступеня іонності-ковалентності зв'язку;

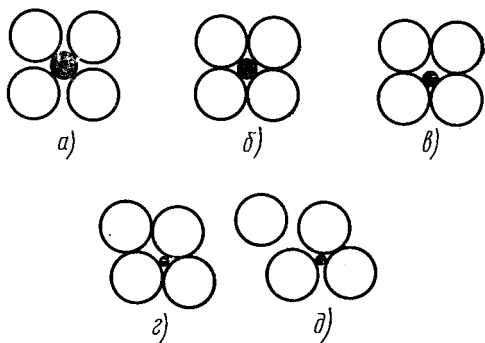
3) термодинамічні умови, у яких перебуває дана кристалічна речовина (температура, тиск). Іонний радіус тим більший, чим більша температура й чим менший тиск.

1.2 Межі стійкості структури

Іонний зв'язок за природою електростатичний. Він не спрямований: протилежно заряджені іони притягають один одного незалежно від їхніх відносних положень. Тому структури кристалів із чисто іонними зв'язками визначаються геометричними факторами, тобто відносним числом різних іонів і радіусами іонів.

Іонні структури стійкі, якщо кожний іон стикається тільки із протилежно зарядженими іонами (*рисунк 1.1 а*).

Схема, показана на *рисунку 1 б*, визначає межі стійкості структури: аніони стикаються один з одним і з катіоном. Якщо ж катіон ще менший (*рисунк 1.1 в, г*), то структура стає вже нестійкою, сили відштовхування однойменно заряджених іонів викликають перебудову структури до більш стійкої (*рисунк 1.1 д*) з іншим координаційним числом (КЧ).



**Рисунок 1.1 -
Схема, яка ілюструє
ступінь стійкості
іонних структур**

На підставі такої простої геометричної схеми можна розрахувати межі співвідношень r_A / r_X (A - катіон, X - аніон), при яких будуть стійкі структури з відомим координаційним числом. *Рисунок 1.2* ілюструє такий розрахунок для структури з координаційним числом (КЧ)=6. Із креслення видно, що для нижньої межі стійкості структури

$$2(r_A + r_X) = 2 r_X \sqrt{2} ,$$

$$\text{звідки} \quad r_A / r_X = \sqrt{2} - 1 = 0,41.$$

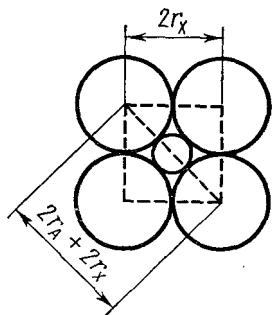


Рисунок 1.2 - До визначення межі стійкості структур з КЧ=6

Такий самий розрахунок для інших типів іонних структур дає такі межі їхньої стійкості:

Таблиця 1.1

r_A / r_X	КЧ	Координаційний багатогранник
0 - 0,15	2	Гантель
0,15 - 0,22	3	Трикутник
0,22 - 0,41	4	Тетраедр
0,41 - 0,73	6	Октаedr
0,73 - 1,0	8	Куб

З'ясуємо, наприклад, чому **NaCl** кристалізується в гранецентрованій кубічній (ГЦК) структурі з КЧ = 6, а **CsCl** в об'ємно - центрованій кубічній (ОЦК) з КЧ = 8? Чому подібні сполуки утворюють різнотипні структури? В **NaCl** відношення $r_{Na}/r_{Cl} = 0,98/1,81 = 0,54$, тому **NaCl** кристалізується в ГЦК - решітці з КЧ = 6; іони цезію більше іонів натрію, вони не можуть поміститися ні в октаедричних, ні в тетраедричних порожнинах:

$r_{Cs}/r_{Cl} = 1,65/1,81 = 0,91$, що відповідає КЧ = 8, тобто структурі **CsCl**, у якій іони **Cs** (або **Cl**) займають центр куба, а іони **Cl** (або **Cs**) розташовуються по його вершинах.

Помітимо, що ця структура об'ємно-центрована, тому що немає трансляції з вершини куба в його центр: трансляція повинна зв'язувати однакові атоми (іони), а тут вони

різні. Кристалічну структуру типу **CsCl** мають Cs (Bг, I), Rb(C1, Bг, I), Tl(C1, Bг), NH_4Cl нижче 184°C , NH_4Br нижче 138°C , NH_4I нижче -18°C , сплави типу β -латуні (CuZn , AuZn , AgZn) та ін.

У сполуках **ZnS** відношення $r_{\text{Zn}}/r_{\text{S}} = 0,74/1,84 = 0,40$, чим і пояснюється, що координаційне число кожного іона дорівнює 4. У структурах типу **AB** координаційні числа у іонів обох знаків повинні бути рівними. Це забезпечує електронейтральність кристала. Навпаки, для сполук типу **AB₂** умова електронейтральності повинна приводити до розходження КЧ аніонів і катіонів. Так, для флюориту **CaF₂** $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{F}^-} = 0,99/1,36 = 0,79$, тобто навколо іона кальцію повинно бути 6 іонів фтору. Відношення 0,79 близько до межі між КЧ 6 й 8; щоб перейти від 6 до 8, треба змінити відстань Ca - F лише на $0,005 \text{ \AA}$; насправді для флюориту здійснюється структура з КЧ = 8, де іон кальцію оточений 8 іонами фтору, а іон фтору — чотирма іонами кальцію. Такий самий тип структури кристалів (Sr, Ba, Cu, Zr)F₂.

Сполуки Na_2O , Na_2S , Li_2O , Li_2S й інші утворюють антифлюоритову структуру, у якій положення аніонів і катіонів зворотні стосовно флюориту, тобто щільне упакування утворюють не аніони, а катіони.

У рутилу TiO_2 $r_{\text{Ti}^{4+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0,68/1,40 = 0,49$, КЧ = 6, навколо титану - октаедрична група іонів кисню, навколо кисню - трикутник з іонів титану.

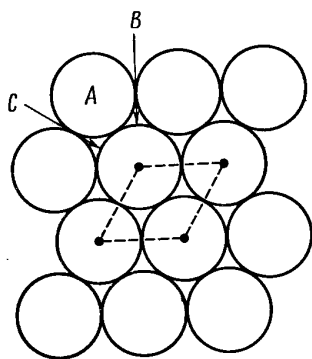
З цих прикладів видно, що розміщення іонів у кристалі значною мірою визначається не тільки характером сил зв'язку, але й співвідношенням радіусів катіонів й аніонів й їхньою поляризацією.

1.3 Щільні упакування частинок у структурах

Для стійкості кристалічної структури потрібна умова мінімуму її потенціальної енергії. При даній температурі у речовини в твердій фазі рівень вільної енергії найнижчий

у порівнянні з рідкою й газоподібною фазами. Одним з факторів, що зменшує потенціальну енергію, є максимальне зближення структурних одиниць, їх щільне упакування. Тенденція до здійснення щільного упакування властива всім типам кристалічних структур, але найсильніше вона виражена в металевих й іонних структурах, де зв'язки не спрямовані, атоми або іони можна вважати сферичними.

Розглянемо модель структури, побудованої з матеріальних частинок одного сорту, що мають сферичну симетрію, тобто з рівновеликих, нестисливих куль, що прилягаються одна до одної.



**Рисунок 1.3 - Плоский шар
щільно покладених куль**

Кулі торкаються одна одної, заповнюючи більшу частину простору. Іони не поляризуються, тобто їхня сферичність не порушується. Між кулями є проміжки (порожнечі), у яких можуть розміщатися менші кулі інших сортів. Прагнення до мінімуму потенційної енергії означає, що кожна частинка повинна взаємодіяти з можливо більшим числом інших частинок; інакше кажучи, координаційне число повинне бути максимальним.

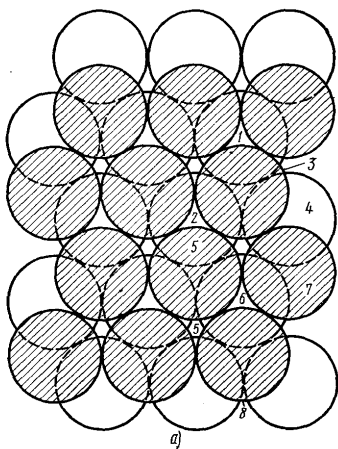
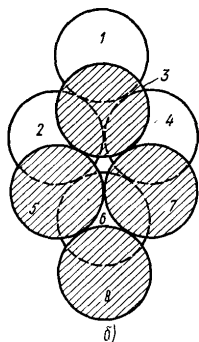


Рисунок 1.4 - Щільне упакування двох шарів куль (а) і фрагмент цього упакування (б)



Чим більше координаційне число, тим більший і коефіцієнт компактності в структурі, тобто відношення

$K = \text{об'єм куль} / \text{загальний об'єм (кулі + порожнечі)}$

На *рисунку 1.3* зображений плоский шар куль, які щільно прилягають одна до одної. Кожна куля стикається із шістьма кулями й оточена шістьма лунками (порожнечами), а кожна з лунок - трьома кулями.

Перпендикулярно до площини шару проходять: через центр кожної кулі площини симетрії 6 т, через кожну лунку - 3 т. Елементарний осередок шару - ромб зі стороною, що дорівнює діаметру кулі.

Число лунок (порожнеч) у шарі вдвічі більше числа куль. Позначимо кулі буквами **A**, лунки - буквами **B** і **C**: лунки **B** - трикутники вершинами вниз, **C** - вгору.

Як можна на цей плоский шар накласти другий такий же щільно упакований шар? Очевидно, не має змісту накладати кулю на кулю (чергування **A** - **A**), тому що при цьому упакування не буде щільне; кулі **A** другого шару варто укласти в лунки **B** або **C**, байдуже в які (рисунки 1.4).

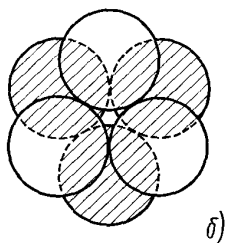
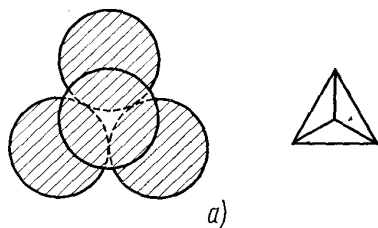


Рисунок 1.5 - Порожнечі щільного упакування:
а-тетраедрична;
б-октаедрична

Кулі верхнього шару заштриховані. Лунки першого шару розрізнялися тільки поворотом у площині шару, а координаційне оточення в них було однаковим. У другому ж шарі утворяться порожнечі двох типів, що розрізняються за координаційним оточенням (рисунки 1.5):

а) над лункою першого шару перебуває куля другого шару (або лунка другого шару над кулею першого шару). Порожнеча в обох шарах оточена чотирма кулями, центри яких утворюють правильний тетраедр (рисунки 1.5 а). Такі порожнечі називаються тетраедричними **T**;

б) порожнеча другого шару перебуває над порожнечею першого шару; порожнеча оточена шістьма кулями, що розміщуються по вершинах октаедра (рисунки 1.5 б). Відповідно порожнечу називають октаедричною **О**.

Число порожнеч **О** дорівнює числу куль, а число порожнеч **Т** удвічі більше. Розміри порожнеч між кулями характеризуються радіусом кулі, який можна в них розмістити.

Якщо взяти радіус основної кулі за одиницю, то радіуси куль, які можна розмістити в порожнечах типу **О** - 0,41, у порожнечах **Т** - 0,22. Коли накладається другий шар, змінюється симетрія упакування: зникають осі 6, через кулі й через порожнечі проходять тільки осі 3 і три площини т.

Оскільки в другому шарі є два типи порожнеч, кулі третього шару можна укладати двояким шляхом: або в лунки **Т**, або в лунки **О**.

Якщо кулі третього шару покладені в лунки **Т**, тобто кожна куля шару **III** перебуває над кулею шару **I**, то третій шар повторює укладання першого. Відповідно одержуємо впакування

...ABABAB....

Якщо кулі третього шару покладені в лунки **О**, тобто шар **III** не повторює шар **I**, то одержуємо упакування

...ABCABC....

Подальші шари можна укладати за тим самим правилом, одержуючи будь-яке чергування (крім повторення двох букв). Однак щільнішими упакуваннями виявляються тільки дві (рисунки 1.6):

двошарова ...ABABAB...

і

тришарова ...ABCABCABC...

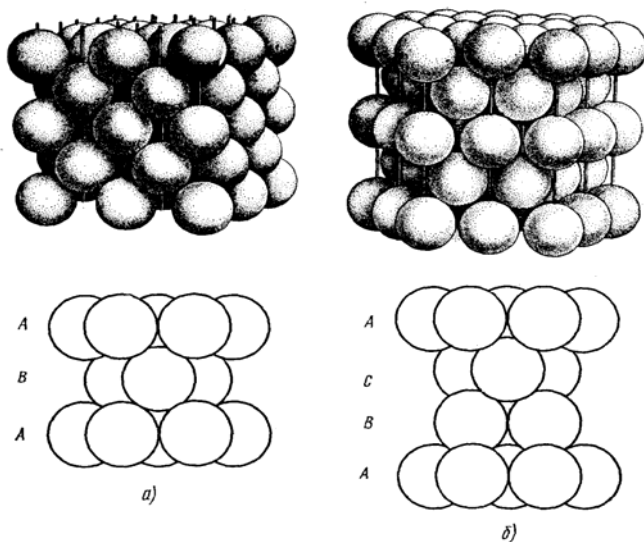


Рисунок 1.6 - Щільні упакування:

а - двошарова гексагональна ... АВАВАВ...

б - тришарова кубічна ... АВСАВСАВС...

В обох цих упакуваннях коефіцієнт компактності $K = 74,05\%$, тобто кулі займають близько $3/4$ об'єму.

У двошаровій, або гексагональній, щільній упаковці (ГПУ) ... АВАВАВ ... кулі парного шару перебувають над кулями парного шару, а кулі непарного шару - над непарними. Кожна куля оточена 12 кулями: шістьма в тій же площині, трьома знизу й трьома зверху, тобто $KЧ=12$. Наскрізні порожнечі типу **О** повторюються із ряду в ряд як суцільні канали. За цими каналами може відбуватися дифузія домішок у кристалі. Перпендикулярно до щільно упакованих шарів через центри октаедричних порожнеч проходить вісь b_3 : дійсно, кулі 3, 7 й 5 (рисунок 1.4.) після повороту за годинниковою стрілкою навколо такої осі

на 60° і ковзання на $c/2$ сполучаться з кулями нижнього шару 4, 6 і 2.

Гексагональне щільне упакування характерне для металів Mg, Be, Zn, Cd, Tl, Ti, Zr, Hf, Sr, Os й ін., для інтерметалідів AgCd, AgCd₃, AuCd CuZn₃ й ін. У гексагональній щільній упаковці відношення c/a повинне дорівнювати 1,633.

У тришаровій, або кубічній, щільній упаковці ...ABCABC... перпендикулярно до шару щільного упакування розміщується вісь симетрії 3. Над порожнечою **O** розміщається порожнеча **T** і навпаки; суцільних стовпчиків у порожнеч немає. Четвертий шар повторює розташування першого. У результаті кулі розміщаються по вузлах гранецентрованої кубічної решітки (ГЦК). Щільно упаковані шари перпендикулярні до чотирьох об'ємних діагоналей куба, тобто напрямків $\langle 111 \rangle$.

У цій структурі всі площини $\{111\}$ - найбільш щільно впаковані, а ряди, що лежать в цих площинах $\langle 110 \rangle$, тобто діагоналі граней, - найбільш щільно упаковані: атоми торкаються один одного вздовж діагоналей граней. Тому в кубічній щільній упаковці не один, а чотири напрямки $\langle 111 \rangle$, перпендикулярно до яких розміщуються щільні плоскі шари. Координаційне число тут також дорівнює 12. Щільно упаковану кубічну структуру мають метали Cu, Au, Ag, Al, Pb, γ -Fe, Ca, Sr, Th, Pb, Nb, α -Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt.

У порожнечах між кулями щільних упакувань металів можуть розміщуватися Si, C, O, H, N, утворюючи силіциди, карбіди, окисли, гідриди, нітриди. Принцип щільного упакування залишається справедливим і для іонних сполук: аніони утворюють щільні упакування, а катіони розміщуються в порожнечах.

Двошарові й тришарові упакування - щільні. У всіх інших структур коефіцієнт компактності $K < 74,05\%$. Так,

для об'ємно - центрованої кубічної структури $K = 68\%$.
Всі інші щільні упакування являють собою різне поєднання мотивів:

гексагонального ... АВАВАВ...

і

кубічного ... АВСАВСАВС...

Існують упакування:

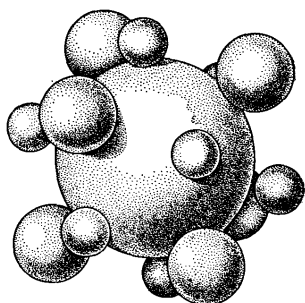
чотиришарова ...САВАСАВАС А...,

п'ятишарова ...ВАВСАВАВСАВ А...

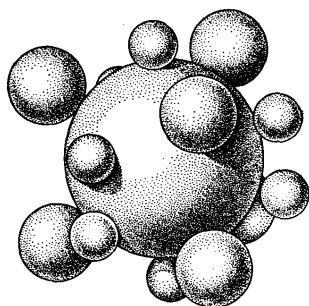
і т.п.

Відомі структури з багатошаровою щільністю упакування, що складаються з 80 і більше шарів (політіпія). Зі зростанням числа шарів збільшується й кількість варіантів кожного n -шарового упакування. Так, чотири - і п'ятишарових упакувань по одній, шести-шарових - дві, семишарових - три, восьмишарових - шість, десятишарових - 16, дванадцятишарових - 43. Для позначення впакування з будь-якою кількістю шарів досить трьох букв. Наприклад, чотиришарові упакування АВСВА ВСВ..., п'ятишарові АВСАВАВСАВАВСАВ... і т.д. Символи із двома однаковими сусідніми буквами неможливі, тому що таке поєднання означало б, що кулі в сусідніх шарах розміщувалися б один на одному, а не в лунках, тобто укладалися б нещільно.

Кожна куля в щільних упакуваннях оточена дванадцятьма кулями, отже, має $KЧ = 12$ (рисунк 1.7). Координатне число 12 - обов'язкова ознака щільного упакування. Для куль кубічного упакування координатний багатогранник - кубооктаедр, а для гексагонального упакування - гексагональний кубооктаедр.



a)



b)

Рисунок 1.7 - Шари із щільних упакувань: кубічної (а) і гексагональної (б), оточених малими шарами із тетраедричних і середніми із октаедричних пустот

Ідея щільних упакувань дуже плідна при описі відомих структур і відшуванні нових. Більші крупні частинки в структурах у більшості випадків укладаються за законами щільних упакувань. Окремі структури розрізняються за кількістю і якістю заповнених порожнеч між кулями.

Знаходження щільних упакувань на моделях структур. Щільне упакування варто шукати в структурах, що мають вісь Z , тобто в тригональній, гексагональній і кубічній сингоніях.

Оскільки щільні шари розміщуються перпендикулярно до осі Z , необхідно спочатку відшукати цю вісь (у кубічній сингонії всі чотири осі Z рівноцінні). Потім у площині, перпендикулярній до осі Z , розглядати шари атомів. Якщо в шарі атом оточений шістьма однойменними атомами, то такий шар покладений щільно. Далі, якщо ша-

ри попередніх і наступних шарів укладаються між шарами куль, обраного за вихідний, то шари покладені один відносно одного щільно.

При такому зчленуванні щільних шарів будь-яка куля виявляється оточеною 12 кулями:

шістьма в тому самому, трьома в сусідньому зверху, трьома в сусідньому знизу. Таким чином, координаційне число для кулі (атома) щільного упакування, що розраховується по шарах щільного упакування, тобто по однойменних атомах, повинне дорівнювати 12.

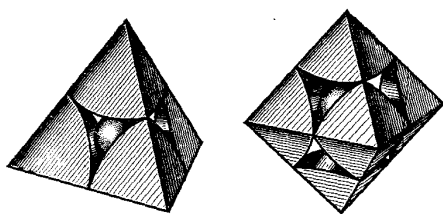
У неспотвореній щільній упаковці відстані між найближчими атомами, що утворюють упакування в щільному шарі, повинні дорівнювати відстаням до найближчих атомів у сусідніх шарах.

У кубічних структурах щільні упакування іноді можна виявити так:

якщо який - небудь сорт атомів розміщується тільки у вузлах F-осередку Браве, то ці атоми утворюють щільні упакування.

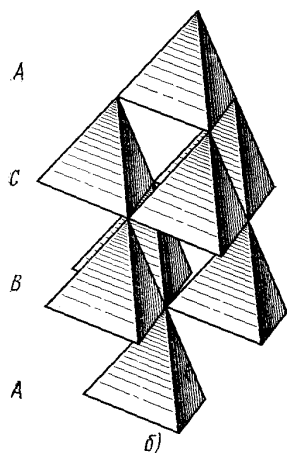
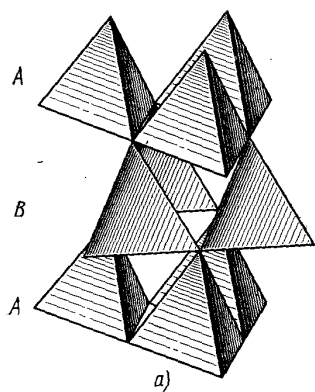
Якщо виявиться, що в якій - небудь парі шарів куля одного шару розміщується над кулею сусіднього шару, то щільних упакувань в структурі немає.

У гексагональній і тригональній сингоніях можливе лише гексагональне упакування, у кубічній сингонії - кубічне.



*Рисунок 1.8-
Катіонні октаедри
і тетраедри*

Кубічне упакування буває тільки тришарове, а для гекса-



гональної доводиться визначати кількість шарів. Для цього позначають шари буквами **A**, **B**, **C** і т. д. і встановлюють, через скіль-

ки шарів настає повторення в їхньому чергуванні. Період повторюваності шарів дорівнює кількості шарів упакування. Якщо в структурі, крім атомів, що утворюють упакування, є атоми іншого сорту, то вони розміщуються в порожнечах. Якщо атом, розміщений у порожнечі, оточений чотирма атомами, щільно упакованими, тобто має по них координаційне число 4, то він перебуває в тетраедричній порожнечі, а якщо його КЧ = 6, то - в октаедричній порожнечі (рисунк 1.9).

Рисунок 1.9 - Гексагональна (а) і кубічна (б) щільні упакування з поліновських тетраедрів

Для визначення частки заповнювальних порожнеч спочатку підраховують число куль **N** щільного упакування, що припадають на один осередок. Число тетраедричних порожнеч на осередок буде **2N**, октаедричних - **N**. Потім розраховують число атомів **K**, що припадають

на один осередок і розташовуються в тетраедричних порожнечках. Тоді $K/2N$ є часткою заповнених тетраедричних порожнеч.

Розрахувавши число атомів L , що припадають на осередок і розміщених в октаедричних порожнечках, визначаємо частку L/N зайнятих октаедричних порожнеч.

1.4 Координаційні числа й координаційні багатогранники

Число атомів (іонів протилежного знака), складове найближче оточення даного атома (іона), називається його **координаційним числом**, а геометрична фігура, що виходить при сполученні центрів цих атомів (іонів) прямими лініями, - його **координаційним «багатогранником»**.

У структурі міді **Cu** (рисунки 1.10) кожен атом міді оточений дванадцятьма найближчими до нього такими ж атомами, розміщеними по вершинах кубооктаедра. Наприклад, до координаційного багатогранника атома 1 належать атоми 2, 2, 2 і інші, не зображені на рисунку атоми, що віддалені від нього на відстані, що дорівнює половині гранної діагоналі осередку $\left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)$. Таким

чином, координаційне число атома міді в її структурі дорівнює 12, координаційний багатогранник - кубооктаедр. У структурі повареної солі **NaCl** (рисунки 1.10.) навколо кожного іона натрію розміщуються по октаедру шість найближчих іонів хлору, і навпаки, навколо кожного іона хлору розміщуються по октаедру шість найближчих іонів натрію. Отже, координаційне число натрію в структурі **NaCl** дорівнює 6, координаційний багатогранник - октаедр; координаційне число хлору в тій самій структурі дорівнює 6, координаційний багатогранник - октаедр.

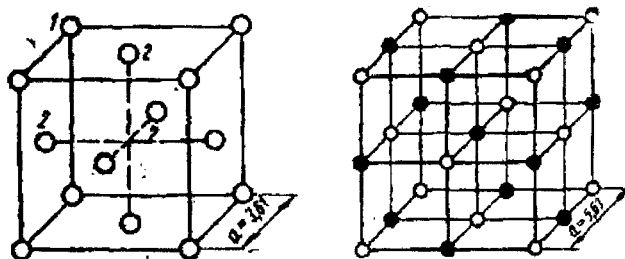


Рисунок 1.10 - Схеми структур міді(а) та повареної солі (б) для визначення координаційного числа (КЧ) та координаційного багатогранника

У випадку іонних решіток у структурі поєднуються іони різних радіусів, тому координаційне число (тобто число атомів, що групуються навколо кожного катіона або число катіонів, що оточують аніон) буде залежати від відношення радіуса катіона R_k до радіуса аніона R_a , тобто від величини $R_k : R_a$.

Координаційні числа зумовлюють різне розміщення аніонів і катіонів і, отже, дозволяють визначити характерні особливості структур тієї або іншої хімічної сполуки.

Якщо координаційне число дорівнює 2, що може бути при відношенні

$R_k : R_a \leq 0.15 \leq 0.22$, то два аніони будуть перебувати на рівній відстані від катіона й утворювати фігуру у вигляді гантелі.

Аналогічно для інших (див. таблицю 1.2).

Таблиця 1.2-Відношення радіусів залежно від КЧ

Координаційне число	Форма координаційного поліедра	Відношення радіусів
2	Гантель	від 0 до 0.15
3	Трикутник	від 0.15 до 0.22
4	Тетраедр	від 0.22 до 0.41
6	Октаедр	від 0.41 до 0.73
8	Куб	від 0.73 до 1.37
12	Кубооктаедр	1

1.5 Визначення стехіометричної формули речовини

У кристалічній структурі положення частинок речовини збігається з вузлами решітки або частинки розміщуються навколо вузлів симетричними групами. Визначення хімічної (стехіометричної) формули речовини ґрунтується на підрахунку числа атомів кожного сорту, що припадають на один елементарний осередок.

Число структурних одиниць показує, скільки треба взяти атомів (молекул) даної хімічної сполуки, щоб побудувати один елементарний осередок. Так, для кристала типу **AB**, наприклад **NaCl** (див. *рисунок 1.11 а*), на один осередок припадає по чотири атоми **A** і **B**. Отже, число структурних одиниць **Z=4**.

Число **Z** завжди більше одиниці й набуває лише цілих чисельних значень.

Приклади визначення стехіометричної формули речовини:

У структурі **CsCl** (*рисунок 1.11 б*) один атом **Cl** перебуває в центрі осередку, атоми **Cs** займають 8 вершин, тобто на 1 осередок припадає $8 \times 1/8 = 1$ атом **Cs**, отже, **A : B = 1:1**, стехіометрична формула **AB (CsCl)**, **Z=2**.

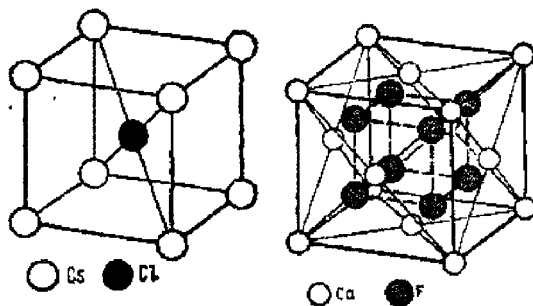


Рисунок 1.11 - Схеми структур CsCl(a) та Ca_2F для визначення стехіометричних формул

У структурі флюориту Ca_2F (рисунок 1.11) атоми Ca займають вузли гранецентрованого осередку, число структурних одиниць типу **A** (Ca) дорівнює 4. У найпростіших структурах для підтвердження хімічної формули сполуки можна використовувати координаційні числа. Так, у структурі хлористого натрію (КЧ NaCl =6) відношення координаційних чисел $6:6=1:1$, що приводить до стехіометричної формули **AB** (NaCl).

У структурі флюориту КЧ Ca =8, КЧ F_{Ca} =4, відношення координаційних чисел дорівнює $8:4=2:1$, стехіометрична формула **AB₂** (Ca_2F).

За КЧ зручно класифікувати структури бінарних сполук (**AB**, **AB₂** і т.д.).

1.6 Поляризація

Під впливом електричного поля, створюваного сусіднім іоном, у кристалічній решітці відбувається деформація кулястої форми іонів, тобто зміна їхніх точних радіусів. Це явище називається **поляризацією**.

Як приклад поляризації розглянемо сполуку **KBr**. Тут позитивно заряджений великий іон калію притягає до себе електронну оболонку бром, а негативний іон

бром, у свою чергу, трохи змінює (деформує) оболонку калію.

На поляризацію впливають такі фактори:

1) розміри іонів. Зі збільшенням розміру іона збільшується відстань електронних оболонок іона від його ядра. Отже, чим більший іон, тим слабші електронні оболонки, пов'язані з ядром, у зв'язку з чим він буде легко поляризуватися (деформуватися). Іони ж маленького розміру будуть поляризуватися важче;

2) валентність іона. Чим більше зарядів несе іон, тим більше його валентність, тим важче він поляризується. У той самий час відомо, що при підвищенні валентності елемента розмір його іона зменшується. Отже, чим більша валентність іона, тим важче він поляризується, але сам добре поляризує.

Явище поляризації значно впливає на всі кристалохімічні й фізико-хімічні властивості речовини. У результаті поляризації в сполуках підсилюється ковалентність зв'язку, у деяких випадках змінюється координаційне число, зменшується розчинність, скляний блиск змінюється на алмазний і т.п.

Частина III

Мінералогія

Розділ 1 Основні поняття та історія мінералогії

Вивченням мінералів займається одна з фундаментальних геологічних наук - мінералогія.

Мінералами називають природні тіла, які мають певний хімічний склад і фізичні властивості й утворюються в результаті геохімічних процесів, які проходять у земній корі.

Мінерали здавна дивують своєю красою, правильною формою кристалів, "магічним" блиском граней. Вся історія й культура людства найтісніше пов'язані з мінералами. Сфера їхнього застосування воістину неосяжна-від примітивних знарядь праці й невігадливих прикрас і талісманів до комп'ютерів і космічних апаратів.

Мінералогія найдавніша геологічна наука.

Перші спроби класифікувати мінерали минулого зроблені давньогрецькими вченими: Арістотелем (384-322рр. до н.е.) і його учнем *Теофрастом* (371-285 рр. до н.е.).

Уродженцем Хорезма *Аль-Біруні* (972-1048рр.) були виявлені фізичні ознаки мінералів, а саме: твердість і питома вага. Інший учений, уродженець Бухари, *Авіценна* (980-1037 рр.) розробив класифікацію відомих на той час мінералів.

Чеський лікар *Георгій Бауер-Агрікола* (1490-1555рр.) у книзі «Про походження мінералів» узагальнив фактичний матеріал, що накопичився при розробленні рудних родовищ.

Розвиток вітчизняної мінералогії можна розділити на чотири етапи.

Перший етап пов'язаний з ім'ям геніального російського вченого М.В.Ломоносова (1711-1765рр.) і його пос-

лідовника у сфері мінералогії В.М.Севергіна (1765-1826рр.). М.В.Ломоносов склав перший вітчизняний каталог мінералогічних колекцій кабінету Академії наук.

Другий етап характеризується збором великої кількості фактичного мінералогічного матеріалу й детальним описом останнього. Цей етап тривав близько 150 років. Особливу увагу в цей час звертали на вивчення форми кристалів, визначення твердості, питомої ваги й хімічного складу. Найбільш значну роль в описовій мінералогії зіграли академіки Н.І.Кокшаров (1818-1892рр.) і П.В. Єремєєв (1830-1899 рр.).

Наприкінці XIX ст. починається *третій етап* у розвитку вітчизняної мінералогії, що характеризується узагальненням матеріалу, що накопичився раніше, і розвитком генетичної мінералогії. Цей етап тісно пов'язаний з ім'ям акад. В.І.Вернадського (1863-1945рр.), якого по праву можна вважати основоположником генетичної мінералогії та геохімії.

В. І. Вернадський підійшов до вивчення мінералів з точки зору хімії. Він розглядав мінерали як продукти природних хімічних реакцій, а мінералогію - як хімію земної кори.

Родоначальником кристалохімічного напрямку варто вважати акад. Є. С. Федорова (1853-1919рр.).

1.1 Фізичні властивості мінералів. Форма мінералів

Забарвлення мінералів є найбільш характерною їхньою фізичною властивістю.

На забарвлення мінералів впливають такі причини: вміст у кристалічних ґратках іонів барвників або хромофорів, валентність іонів, координаційне число, розміри координаційного поліедра, наявність у ґратках молекул H_2O . А.Є. Ферсман розрізняє три типи забарвлень мінералів:

- ідіохроматичний;
- алохроматичний;
- псевдохроматичний.

Ідіохроматичне забарвлення є власним забарвленням мінералу. Воно залежить від наявності в його кристалічних ґратках іонів, що забарвлюються, - хромофорів.

Алохроматичне забарвлення є наслідком наявності в мінералах включень сторонніх механічних домішок. Так, наприклад, безбарвний кварц при включенні зелених голочок актиноліту стає зеленим, при включенні тонких пластинок гематиту - бурувато-червоним і т.д.

Псевдохроматичне, або помилкове, забарвлення виникає внаслідок явища дифракції променів світла від яких-небудь внутрішніх тріщин.

Забарвлення мінералів може служити іноді пошуковою ознакою. Так, наприклад, якщо кам'яна сіль – галіт – має синє забарвлення, це свідчить про появу разом з галітом калійних солей - сильвіну й карналіту; чорне забарвлення флюориту іноді викликане асоціацією з ним радіоактивних мінералів і т.д.

Колір риси. Однією з фізичних ознак мінералів є колір риси, що визначається відбитком, що залишається, мінералу на неглазурованій порцеляновій пластинці. Це колір здрібненого його порошку. Дуже часто він не збігається із зовнішнім кольором обумовленого мінералу. Так, темно-сірий гематит дає характерну вишнево-червону риску; яскраво-жовтий халькопірит - темно-сіру із зеленуватим відтінком і т.д.

Блиск мінералу є наслідком відбиття від його поверхні світлових променів. Блиск залежить насамперед від типу зв'язку кристалічних ґраток мінералу. Так, металевий блиск характерний для мінералів з металевим або ковалентним типом зв'язку, алмазний - для мінералів з ковалентним зв'язком, скляний - з іонним. Блиск мінералу обумов-

люється в деяких випадках також внутрішньою будовою. Так, у багатьох волокнистих мінералів (селеніту) блиск шовковистий, у лускатих - перламутровий, у скляноподібних тіл - смолистий.

Спайність, злам, окремість. Спайністю називається здатність мінералів розколюватися в певних напрямках з утворенням паралельних площин (площин спайності). Спайність залежить від внутрішньої будови мінералу й може бути за ступенем досконалості розділена на такі види:

1) досить зроблена спайність - мінерал легко розщеплюється на окремі паралельні площини, листочки (слюда, гіпс і ін.);

2) спайність зроблена - поділ на паралельні площини відбувається вже з деякими труднощами, наприклад, при ударі (польові шпати);

3) спайність ясна (середня) - при ударі деякі уламки мінералів розколюються за нечітко вираженими площинами (група піроксенів, скаполіт);

4) спайність недосконала - спайності майже немає, яскраво виражений неправильний або раковистий злам (кварц, апатит).

Крім спайності, деякі мінерали мають ще й площини окремісті. За припущенням Н.В.Белова, це площини дрібних включень інших мінералів, розміщені у вигляді тонких прокладок уздовж площин щільного упакування в структурі того або іншого мінералу. Прикладом можуть служити окремісті в мінералі корунду.

При розламуванні мінералу утворюються не тільки площини спайності й окремісті, але й поверхні розколу, які називаються зломом.

Розрізняють такі типи зламів:

- рівний;
- східчастий;

- нерівний;
- раковистий.

Раковистий злам характерний для мінералів, у яких відсутня спайність, наприклад, для кварцу.

Рівний злам типовий для мінералів зі зробленою спайністю.

Східчастий злам - для мінералів зі спайністю в декількох напрямках, наприклад, для польового шпату.

Прозорість - це властивість мінералу пропускати через себе певну кількість світлових променів у видимому спектрі. Прозорість тісно пов'язана із блиском і визначається коефіцієнтом поглинання світла. Залежно від коефіцієнта поглинання світла всі мінерали умовно можна розділити на три групи:

- прозорі;
- напівпрозорі;
- непрозорі.

1.2 Механічні властивості мінералів

Крихкість - властивість мінералів подрібнюватися при механічному впливі з утворенням тріщин або уламків різної величини й форми.

Пластичність - властивість мінералу деформуватися під зовнішнім механічним впливом без утворення тріщин або уламків.

Для підготовки визначення крихкості на склерометрі досліджуваний мінерал шліфується й полірується, після чого на відшліфовану поверхню давлять сталеною або алмазною пірамідою. Додаючи вагове навантаження на піраміду, одночасно під оптичним окуляром спостерігається момент появи тріщин навколо поглиблень від алмазної або сталеної піраміди. Момент появи тріщин і буде визначати ступінь крихкості при заданому навантаженні. Якщо при поступовому збільшенні навантаження на піраміду тріщи-

ни не з'являються, а її гострий кінець увесь час заглиблюється - мінерал пластичний. Ступінь пластичності визначається за величиною діагоналі відбиття піраміди. При цьому чим більша діагональ, тим пластичність більша.

Пружність - це властивість мінеральних індивідів деформуватися під дією зовнішніх механічних сил без утворення тріщин і повертатися в початковий стан після зняття навантаження. При переході границі навантаження на мінеральний кристалічний індивід або виготовлений з нього досліджуваний зразок настають більш істотні зміни: або розпад кристалічної структури, або ж необоротна деформація.

1.3 Теплові властивості мінералів

До основних теплових властивостей відносять теплопровідність, теплове розширення й теплові перетворення.

Теплопровідність - це швидкість поширення теплоти в мінеральному індивіді або агрегаті.

Теплопровідність мінералів значною мірою залежить і від однорідності кристалічної структури, наявності різних домішок, дефектів і ін. У таких мінералах коефіцієнт теплопровідності зменшується.

Швидкість і ступінь впливу теплової енергії на різні мінерали неоднакова й визначається коефіцієнтами лінійного (α) і об'ємного (β) **теплого розширення**.

Величина зміни (подовження) кристала в певному напрямку при його нагріванні на 1°C називається коефіцієнтом **лінійного розширення**; величина зміни об'єму кристала при нагріванні на 1°C називається коефіцієнтом **об'ємного розширення**.

Коефіцієнт об'ємного теплового розширення мінералів залежить:

1 - від відстаней між просторовими вузлами в просторових ґратках;

2 - від валентності іонів (з підвищенням валентності коефіцієнт теплового розширення збільшується);

3 - від координаційних чисел (чим більше координаційне число, тим коефіцієнт об'ємного розширення більший) та ін.

Коефіцієнт лінійного теплового розширення значною мірою залежить від типу структури.

Теплові перетворення мінералів. Суть теплових перетворень полягає в тому, що при зміні температури в мінералах можуть відбуватися перетворення, які супроводжуються переходом однієї фази в іншу без зміни їхнього хімічного складу.

Фазові перетворення пов'язані тільки зі зміною структури й відповідно симетрії кристалів і характеризуються тим, що при поступовій зміні температури стрибкоподібно одна модифікація переходить в іншу без зміни хімічного складу. Температура переходу однієї фази в іншу називається точкою Кюрі. При даному типі теплових перетворень досить часто аморфні мінерали переходять у кристалічні, тобто не змінюючи свого хімічного складу. З огляду на поступовість переходу аморфного стану в кристалічне у цьому випадку точка Кюрі відсутня.

Фазові перетворення зі зміною хімічного складу супроводжуються реакціями хімічного розпаду з утворенням нових фаз, реакціями окиснення, зневоднювання та ін.

При такому типі перетворення один мінерал переходить в інший, змінюючи хімічний склад, структуру, кристаломорфологічні та фізичні властивості та інше.

1.4 Електричні властивості мінералів

Електричні властивості - це властивості мінералів переносити (пропускати) електричний струм або під

дією певних зовнішніх факторів регенерувати його. Основними критеріями, які визначають електричні властивості мінералів, є типи зв'язку між окремими атомами, іонами або молекулами в кристалічній структурі, від яких залежить як величина стерпної електроенергії, так і ті явища, які пов'язані з нею (магнітні, оптичні та інші властивості).

Електричні явища, які виникають у мінералах, можна розділити на три великі групи:

а - електропровідність;

б - піроелектрика;

в - п'єзоелектрика.

Електропровідність - це властивість мінералів під дією електричного поля пропускати через свої кристалічні структури електричний струм. Явища електричної провідності пов'язані із вмістом у їх структурах вільних носіїв електричних зарядів - електронів, які під дією електричного поля переміщуються з одного енергетичного рівня на інший, тобто з більш низького на вищий. Сила електричного поля, що виникає, залежить від різниці потенціалів, прикладених до електропровідного мінералу, що і визначає напругу електричного поля в ньому.

Залежно від ступеня електропровідності всі мінерали умовно діляться на три групи (таблиця 1.1) з відповідним питомим опором.

Як видно з таблиці, *перша група мінералів* характеризується маленьким питомим електричним опором і відповідною високою електропровідністю.

Для *другої групи мінералів* властивий більший питомий опір, і відповідно ця група пропускає електричний струм у менших кількостях. Це пов'язане з тим, що в кристалічних структурах цих мінералів вільні носії зарядів - електрони - наявні в дуже маленьких кількостях, тобто перебувають у так званій забороненій енергетичній зоні. Перенесення електрики в таких мінералах відбувається в ос-

новному при підвищеній температурі або при збільшенні напруги електричного поля.

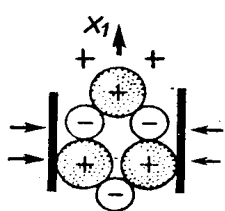
Таблиця 1.1 - Розподіл мінералів за питомою електропровідністю

Порядковий номер	Тип зв'язку в кристалічній структурі	Назва групи	Питомий електричний опір	Характерні мінерали
1	Металевий	Електропровідні з малим питомим опором	$\sigma > 10^{-6}$ Ом/м	Золото, срібло, платина, мідь, осмій
2	Ковалентний	Електропровідні з більшим питомим опором (напівпровідники)	$10^{-6} < \sigma < 10^{-8}$ Ом/м	Куприт
3	Іонний	Неелектропровідні (діелектрики)	$\sigma < 10^{-8}$ Ом/м	Кварц, польові шпата

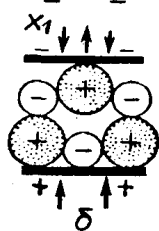
Третя група мінералів - це мінерали, які через свої кристалічні структури електричний струм не пропускають. Такі мінерали називаються **діелектриками**. Перенесення електрики в таких мінералах може відбуватися при дуже високих температурах з одночасним збільшенням електричної напруги. При звичайному підвищенні електричної напруги відбувається "електричний пробій", що приводить до часткового або повного руйнування кристалічної структури мінералу.

Піроелектрика - це властивість мінералів змінювати електричну поляризацію при зміні їхньої температури. Так, при нагріванні або охолодженні піроелектричні мінерали заряджаються на протилежних кінцях або гранях різними зарядами. При цьому щільність зарядів на протилежних полюсах кристалів максимальна, а всередині дорівнює нулю.

П'єзоелектрика - це властивість виникнення електричної поляризації в кристалах мінералу-діелектрика під



дією електричної напруги (прямий п'єзо-електричний ефект) і поява механічних деформацій у кристалі під дією електричного поля (зворотний п'єзо-електричний ефект).



Величина й знак поляризації при прямому п'єзоефекті залежать від величини механічної напруги, прикладеної до кристала - п'єзоелектрика, а також від різниці в силі (електровід'ємності) аніонів і катіонів у кристалічній структурі (рисунк 1.1). При оберненому п'єзоефекті величина деформації кристала або вирізаної з нього пластинки залежить від електричних потенціалів, прикладених до їхніх протилежних кінців.

Тобто при стисканні п'єзокристала його протилежні кінці електрично заряджаються, а при поданні на них електричних зарядів - деформуються.

1.5 Магнітні властивості мінералів

Магнітність - це властивість мінералів взаємодіяти з магнітним полем. Магнітні властивості мінералів пов'язані з орбітальним рухом електронів навколо атомних ядер, а також з їхнім обертанням навколо власних осей обертання, які одержали назву спінів. При цьому атоми можуть бути магнітними й немагнітними.

Основною характеристикою магнітних властивостей кристалів мінералів є магнітне сприйняття (χ), яке визначається відношенням магнітного моменту одиниці об'єму J (намагніченість) до напруги магнітного поля H і виражається формулою

$$\chi = J/H.$$

Залежно від магнітної сприйнятливості всі кристалічні мінерали діляться на п'ять основних груп:

- 1 - діамагнітні;
- 2 - парамагнітні;
- 3 - феромагнітні;
- 4 - антиферомагнітні;
- 5 - феримагнітні.

Діамагнітні мінерали характеризуються тим, що у їх кристалічних структурах атоми немагнітні. Це пов'язане з тим, що вони мають спарені електрони й відповідно магнітні моменти скомпенсовані, а це веде до того, що магнітна сприйнятливість відсутня або ж дуже мала. Як приклад можна навести самородну мідь (Cu), галіт (NaCl) та інші.

Парамагнітні мінерали характеризуються тим, що їхні кристалічні структури повністю складаються з магнітних атомів, у яких електрони не скомпенсовані. Осі магнітних моментів атомів у таких структурах спрямовані в різні сторони. У парамагнітних кристалах сили магнітної взаємодії між атомами дуже малі. При взаємодії з магнітним полем осі магнітних моментів орієнтуються взаємно паралельно із силовими лініями магнітного поля. Магнітна сприйнятливість парамагнітних мінералів позитивна, але незначна. Типовим представником парамагнітних мінералів є пірит (FeS_2).

Феромагнітні мінерали характеризуються тим, що їхні структури складені з магнітних атомів або їхніх домішок. Міжатомні магнітні сили досить великі. Магнітні моменти (осі) атомів зорієнтовані в одному напрямку, тобто взаємно паралельні. Магнітна сприйнятливість феромагнітних мінералів позитивна й дуже велика. Типовим представником феромагнітних мінералів є метеорне залізо β - Fe, Ni - камасит).

Антиферромагнітні мінерали характеризуються тим, що їхні кристалічні структури складені з магнітних атомів або містять їх у вигляді домішок. Однак магнітні осі в них зорієнтовані хоча й паралельно, але в протилежних напрямках. Така орієнтація веде до взаємної компенсації магнітних моментів. Отже, магнітна сприйнятливість у цих кристалах дуже мала, а сумарний магнітний момент такої структури наближається до нуля. Типовим представником антиферромагнітних мінералів є гематит (Fe_2O_3).

Феримагнітні мінерали - це мінерали, у яких магнітні моменти не скомпенсовані. У цьому типі магнітності магнітні моменти не тільки протилежно зорієнтовані один стосовно одного, але й нерівнозначні. У зв'язку з цим магнітне сприйняття феримагнітних матеріалів позитивне й досягає значних величин. Такі мінерали створюють навколо себе своє магнітне поле. Типовим представником феримагнітних мінералів є магнетит ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$).

Встановлено, що магнітні властивості мінералів всіх сингоній характеризуються анізотропністю, тобто ступінь їхньої намагніченості в різних напрямках різний.

Розділ 2 Генезис мінералів

У геології походження будь-яких геологічних утворень, наприклад мінералів, позначають поняттям "генезис". Умови, в яких утворюються мінерали в земній корі, відрізняються більшою розмаїтістю й складністю. Розрізняють три основних процеси мінераловиникнення, три основних типи генезису: ендегенний, екзогенний і метаморфічний.

Ендегенний процес пов'язаний з умовами існування глибинних шарів земної кори. Мінерали формуються з магми – силікатного вогненно–рідкого розплаву. У цілому

ендогенний процес можна розділити на три види мінералоутворення:

1) маγμαгенний; 2) гідротермальний; 3) пневматолітовий.

Маγμαгенне утворення мінералів пов'язане безпосередньо з магмою. У міру зниження температури магми при підйомі її до поверхні Землі виникають: 1) диференціація розплаву; 2) кристалізація й затвердіння. Все це відбувається за наявності в розплаві й навколишніх породах високих температур і тиску. Таким чином утвориться близько 370 мінералів, це головним чином силікати типу польових шпатів, слюди, а також деякі рудні мінерали.

Гідротермальне утворення мінералів: при охолодженні магми утвориться ювенільна (магматична) вода, надзвичайно насичена різними компонентами. Ці водні розчини розтікаються по тріщинах порід, що оточують масив магми, при температурах і тиску, що поступово знижуються. Таким чином утворюються кальцит, барит, флюорит, самородні елементи (срібло, золото, ртуть), сульфіді (пірит) і ін.

Пневматолітичне утворення мінералів: при охолодженні магми відбувається бурхливе виділення газових компонентів, таких, як сірководень H_2 , фтористий водень HF, бор B, фосфор P, сірка S та ін. Далі в умовах більш низьких температур смороду утворюються, минаючи рідкий стан, кристалічні мінерали: самородна сірка, бороутримуючі мінерали й деякі інші.

Ендогенні мінерали є породоутворюючими в магматичних гірських породах. Багато їх входить й до складу гірських осадових порід, куди смороди потрапляють після руйнування магматичних гірських порід у процесі вивітрювання.

Екзогенний процес утворення мінералів властивий поверхні й самій верхній частині земної кори. Мінерали тут утворюються як у континентальних, так і у морських

умовах у тісному контакті і взаємодії між собою земної кори, атмосфери, гідросфери й біосфери. У складних процесах мінералоутворення беруть участь кисень, вуглекислота з повітря атмосфери, різного складу водяні розчини, живі рослини й тварини організми, їхні залишки й продукти життєдіяльності, коливання температур, сонячна енергія.

Різноманіття умов в екзогенному процесі можна розділити на три основних види мінералоутворення:

- 1) руйнування одних і створення інших мінералів;
- 2) випадання з водних розчинів;
- 3) біогенне формування.

Перший вид - *руйнування одних і створення інших мінералів*. Відбувається на поверхні земної кори у результаті процесу вивітрювання. Магматичні мінерали, як і магматичні гірські породи, на поверхні Землі протягом мільйонів років, тобто в межах геологічного часу, розпадаються на складові частини, і з продуктів їхнього руйнування утворюються нові мінерали, стійкі в даних умовах. Характерними для таких розумів є глинисті мінерали, які значно поширені на земній поверхні, а також мінерали, що належать до оксидів, карбонатів і сульфатів. Як приклад можна назвати такі мінерали: із глинистих - каолініт $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$; оксидів - кварц Si_2O ; карбонатів - кальцит CaCO_3 ; сульфатів - гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Другий вид - *випадання мінералів з водних розчинів* (моря, океани, озера, ріки, підземні води й водоймища). В утворенні мінералів виняткова роль належить воді. Водний розчин служить мінералоутворюючим середовищем, тому воду іноді умовно називають універсальним каталізатором.

Діапазон мінералоутворення величезний - від гігантських покладів галіту, гіпсу, боратів, що виникли в неглибоких водоймах, до крихітних кристалів на поверхні руд, що окиснюються, і величезних підземних печер з гіп-

совими й кальцитовими сталактитами й сталагмітами, масивними колонами.

Всі природні води містять у розчиненому вигляді солі, іноді в дуже великій кількості, аж до повного насичення. Так, у воді океанів наявні хлориди й сульфати натрію, калію, магнію, кальцію (до 3,5 М/л), у солоних озерах - хлориди й сульфати магнію й частково натрію й калію, у річковій, озерній воді й водоймищах - в основному вуглекислі солі.

Випадання солей із розчинів відбувається в періоди інтенсивного випаровування води, а також при температурних змінах у водному розчині. Таким чином формуються мінерали: гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, галіт NaCl ; мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ й ін.

Мінерали, що утворюються у водному середовищі (або за рахунок водного середовища), мають різну тривалість існування. Це залежить від умов їхнього перебування. Утворюючись у водному середовищі й потрапивши в сухі умови, смороди можуть зберігатися багато років. Потрапивши знову у водне середовище, смороди розчиняються, але згодом можуть знову утворитися як мінерал, але при цьому втрачають первісні ознаки й набувають нові.

Мінерали, які швидко утворюються у водному середовищі і так само легко розчиняються в ньому, називають *сезонними*. Цим терміном підкреслюється їхня недовговічність.

Серед сезонних мінералів можна виділити такі мінеральні види: 1) пов'язані з осадженням речовини з холодних і термальних водних розчинів; 2) що є наслідком реакцій заміщення в сухому вигляді; 3) сублімовані (шляхом сублімації) речовини, що переходять при нагріванні безпосередньо з твердого в газоподібний стан. У природі переважають перші. Це переважно сульфати заліза й алюмінію. У їхній структурі вода наявна як у молекулярній формі, так і у вигляді гідроксильних груп. Статок молекулярної води

визначає нестійкість цих мінералів унаслідок зневоднювання навіть при кімнатних температурах.

Третій вид мінералоутворення - *біогенне формування*. Мінерали формуються у процесі життєдіяльності тваринних і рослинних організмів, що особливо рясно населяють мілководні ділянки морів та інших водойм. Наприклад, морські водорості й найпростіші морські організми поглинають вуглекислий кальцій і при відмиранні залишають мінеральні накопичення у вигляді кальциту CaCO_3 й арагоніту CaCO_3 . Діатомові водорості, морські губки використовують для своїх кістяків кремнезем. Так само шляхом виникає мінерал опал. Морські, а іноді річкові або озерні молюски у своїх раковинах створюють перли (мінерал кальцит з домішкою органічної речовини з напрочуд гарною грайливістю кольорів у райдужних тонах). Залізопоглинаючі бактерії створюють нагромадження гідроксиду заліза (мінерал - лімоніт - джерело формування бурих залізняків).

Метаморфічний процес: мінерали ендегенного й екзогенного генезису на деякій глибині в земній корі в якийсь період часу можуть потрапити під вплив підвищених тисків, температур (однак не вище температури їхнього плавлення), під впливом гарячих вод і газів. Виникають нові термодинамічні умови, не властиві умовам існування цих мінералів. Мінерали в нових умовах починають видозмінюватися: одні руйнуються, інші перекристалізуються, треті дають нові мінеральні утворення. Так виникають метаморфічні мінерали у більшості силікатних структур. Прикладом можуть служити мінерали - кварц, польові шпати, тальк, хлорид.

Розділ 3 Хімічний склад і розрахунок формул мінералів

Кожен мінерал характеризується певним хімічним складом. Мінерали можуть складатися або з одного хімічного елемента, або з декількох. Якщо мінерал складається з одного хімічного елемента, його називають **самородним елементом**. Наприклад, самородне золото, самородне срібло, самородна мідь і т.д. Проте більшість мінералів складається з декількох, а іноді і багатьох хімічних елементів. Будову мінералів прийнято виражати у вигляді хімічної формули або у вагових процентах, які визначають за допомогою хімічного аналізу.

Наприклад, хімічний склад мінералів халькопіриту і анальциму може бути виражений такими ваговими процентами хімічних елементів(для першого) або окислів (для другого):

I Cu	-39,4%	II SiO ₂	55,12%
Fe	-30,47%	Al ₂ O ₃	22,99%
S	-34,6%	Na ₂ O	13,53%
Сума	= 99,97%	H ₂ O	8,27%
		Сума	= 99,81%

Формули даних мінералів розраховують діленням вказаних вагових кількостей на відповідні атомні чи молекулярні маси. При цьому отримують атомні чи молекулярні кількості. Атомні маси хімічних елементів беруться з таблиці періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва, молекулярна маса окислу виводиться шляхом сумування атомних мас, додаючи відповідний окисел елементів. Атомні чи молекулярні кількості заміняють пропорційними їм коефіцієнтами в отриманій формулі. Приклади розрахунку формули халькопіриту і анальциму наводяться в таблиці 3.1. Формули, які отримують при розрахунку і дають уявлення про хімічний склад мінералу, називають емпіричними. Такі отримані формули халькопіриту і ана-

льциму – $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Емпірична формула анальциму, записана у вигляді окислів, не відображає зв'язків між хімічними елементами і нічого не говорить про структуру мінералу. Такий запис формули має одну перевагу – її легше запам'ятати.

Для ряду мінералів прийнято записувати формули, в яких відображається тип хімічного зв'язку і взаємні зв'язки між додаваними хімічними елементами. Такі формули називаються *структурними*, або *кристалохімічними*. Формула анальциму $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ структурна. Квадратними дужками виділений радикал, який являє собою складний аніонний комплекс. Вода, яка є в мінералі в кількості однієї молекули, записується в кінці формули і відділяється від неї крапкою. Другий приклад. Емпірична формула мусковіту $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$, структурна – $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$. В даній формулі виділений у вигляді радикала складний аніонний комплекс, а вода наявна в мінералі не у вигляді H_2O , а у вигляді гідроксиду $(\text{OH})^-$, який може заміщатися F^- . Як уже відмічалось, ізоморфні домішки у формулі мінералу позначаються у круглих дужках і відділяються один від одного комою. Хімічний елемент, який стоїть на першому місці в дужках, наявний у великій кількості. Наприклад, формула анкериту $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{CO}_3]_2$. Рентгеноструктурний аналіз у даний час дозволив установити структурні формули багатьох мінералів.

При вивченні хімічного складу мінералів, поряд з основними структуроутворюючими і другорядними елементами, в них встановлено так звані додаткові іони і вода.

Роль додаткових іонів, до яких належать Cl^- , F^- , S^{2-} , $(\text{OH})^-$, Na^+ , K^+ та деякі інші, полягає в тому, що, розміщуючись в пустотах або інших місцях кристалчної структури мінералу, вони компенсують відсутні валент-

ності як катіонної, так і аніонної груп, при цьому часто змінюючи як хімічні, так і фізичні властивості мінералу, в який вони входять. Як приклад можна навести входження в структуру апатиту таких додаткових аніонів, як $(OH)^-$, Cl^- і F^- . Входження цих аніонів у структуру апатиту веде до того, що утворюються три його різновидності: гідроксилапатит, фторапатит і хлорапатит із специфічними властивостями.

Таблиця 3.1 - Перерозрахунок даних хімічного аналізу і установлення формули мінералу

Компонент	Вагові проценти	Атомні (молекулярні) кількості	Відношення між атомними (молекулярними) кількостями	Назва і формула мінералу
Cu	34,9	$\frac{34,9}{63,5} = 0,550$	1	Халькопірит $CuFeS_2$
Fe	30,47	$\frac{30,47}{55,8} = 0,546$	1	
S	34,6	$\frac{34,6}{32} = 1,081$	2	
SiO_2	55,12	$\frac{55,12}{60} = 0,919$	4	Анальцим $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2H_2O$ або $H_4Na_2Al_2Si_4O_{14} = H_2NaAlSi_2O_7 = Na[AlSi_2O_6]H_2O$
Al_2O_3	22,99	$\frac{22,99}{102} = 0,225$	1	
Na_2O	13,53	$\frac{13,53}{62} = 0,218$	1	
H_2O	8,27	$\frac{8,27}{18} = 0,459$	2	

Вода, що входить до складу мінералів, відіграє значну роль в їх побудові. Від її входження до структури мінералу часто змінюються його фізичні та інші властивості.

За характером зв'язку в кристалічних структурах виділяють три основні типи води: конституційний, кристалізаційний і адсорбційний.

Конституційна вода входить до складу кристалічних структур мінералів як структуроутворююча у вигляді іонів $(OH)^-$, H^+ і H_3O^+ . Вона виділяється з мінералу при високих температурах з подальшим розпадом кристалічної структури. Як приклад, можна навести мусковіт $K(Al)_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$

Кристалізаційна вода входить до складу кристалічної структури не як структуроутворююча, а розміщується у вільному просторі - пустотах між окремими іонами або ж їх групами у вигляді молекул H_2O . Її виділення з мінералу відбувається при порівняно невисоких температурах (до $600^\circ C$) і без порушення кристалічної структури. Типовими прикладами мінералів з кристалізаційною водою є гіпс $-Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$, гідроборацит - $Ca, Mg(B_6O_{11}) \cdot 6H_2O$ та ряд інших мінералів.

Адсорбційна вода наявна в мінералах у тріщинах, порах та інших пустотах у вигляді плівки і утримується механічними силами поверхневого натягу. Отже, в кристалічну структуру мінералу вона не входить і виділяється при температурі до $105^\circ C$.

Розділ 4 Класифікація мінералів

Значна (багатотисячне) кількість мінералів до даного часу має певну класифікацію. Це пов'язане з різним підходом до мінералів для вирішення конкретних геологічних завдань:

1) поділ мінералів за їх кількісним вмістом й частотою виявлення в земній корі - всі мінерали діляться на дві групи: рідкі й породоутворюючі;

2) генетична класифікація - мінерали розділяються за способом утворення, при цьому враховуються їхні фізичні властивості й зовнішні ознаки;

3) кристалографічна класифікація - за основу взята їх зовнішня форма;

4) кристалохімічна (основна) класифікація - в її основі лежать внутрішня структура й хімічний склад мінералів. Розглянемо це на прикладі формули такого досить поширеного мінералу, як каолініт $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot(\text{OH})_8$. За цією формулою можна одночасно судити про структуру кристалічних ґраток мінералу й про його хімічну будову. Ця класифікація найбільш повно відбиває властивості мінералів й умови їхнього утворення в природі.

Згідно з кристалохімічною класифікацією всі мінерали поділяються на 10 основних класів: I - силікати; II - карбонати; III - оксиди; IV - гідроксиди; V - сульфідів; VI - сульфатів; VII - галоїди; VIII - фосфатів; IX - вольфраматів; X - самородні елементи.

4.1 Хімічний склад мінералів

Природні мінерали являють собою або хімічні сполуки, або окремі хімічні елементи. Значно поширені мінерали з вмістом води в різному стані.

Кожен мінерал має свій певний хімічний склад, але при цьому слід зазначити: 1) у структурі деяких мінералів можуть бути наявні й інші хімічні елементи (ізоморфізм); 2) мінерали однакового хімічного складу мають, як правило, різну внутрішню будову (поліморфізм).

Ізоморфізм - здатність того самого мінералу при одній і тій самій структурі мати відмінності в хімічній будові. Це пов'язане з взаємозамінністю в його кристалічних

гратках елементів, близьких за своєю хімічною будовою, наприклад, взаємозаміняють один одного натрій і калій, кальцій і магній і т.д. Можна показати на прикладі: у мінералі олівіні $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_4$ іон Mg ізоморфно заміщений на іон Fe .

Поліморфізм - здатність мінералу при одній і тій самій хімічній будові набувати різних зовнішніх форм. Прикладом може служити алмаз. До його складу входить вуглець, а зовнішня форма може бути різною. На рисунку 4.1 показано поліморфні кристали мінералів - алмазу й корунду.

Хімічний склад мінералу може бути виражений у вигляді двох формул: емпіричної й структурної. Емпірична формула створюється на основі хімічного валового аналізу, де кожен хімічний елемент перераховується на оксид, наприклад формула каолініту буде мати такий вигляд: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

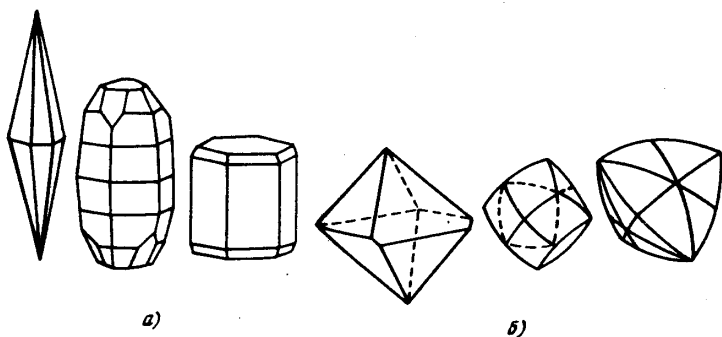


Рисунок 4.1 - Поліморфні форми кристалів мінералів корунду (а) і алмазу (б)

Емпіричні формули виражають кількісний склад хімічних елементів. Структурна формула, крім хімічного складу, дозволяє судити про тип хімічного зв'язку й взаємних зв'язків між окремими хімічними елементами. У цьому

випадку формула каолініту буде мати вже інший вигляд - $\text{Al}_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_8$. З цієї формули можна зробити висновок, що в основі кристалічних ґраток мінералу лежать відособлені групи атомів, у цьому випадку $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, з дуже міцними між собою зв'язками.

Хоча кожна поліморфна модифікація речовини стабільна лише у своїй області температур і тисків, в метастабільному, нестійкому стані — в «чужій» області вона може існувати досить довго. Поліморфізм олова є тут гарним прикладом. Біле олово може переохолоджуватися нижче температури переходу, яка дорівнює $+13,2^\circ\text{C}$, і існувати у вигляді білого металу досить довго. Однак його стан при $t < 13,2^\circ\text{C}$ не стійкий, тому струс, механічне ушкодження, внесення стабільного запалу викликають різкий стрибкоподібний фазовий перехід, що одержав назву "*олов'яної чуми*". Перехід з β - в α - модифікацію олова відбувається зі зміною типу зв'язку від металевого до ковалентного й супроводжується різкою зміною обсягу. Коефіцієнт лінійного розширення у сірого олова в чотири рази більше, ніж у білого; тому біле олово, переходячи в сіре, розсипається в порошок.

Не менш відомим прикладом існування метастабільних поліморфних модифікацій є *алмаз і графіт*-дві кристалічні модифікації вуглецю. Поліморфний перехід графіт - алмаз теж супроводжується зміною типу зв'язку: в алмазі зв'язки чисто ковалентні, у шаруватій структурі графіту зв'язки між шарами Ван-дер-Ваальсові, а всередині шарів ковалентні з деякими частинками металічності β .

Алмаз -кубічний $Fd\bar{3}m$, прозорий, твердіший з всіх природних кристалів, діелектрик або напівпровідник.

Графіт - гексагональний, *$S6/mmc$* , чорний, непрозорий, один із найм'якших мінералів, гарний провідник електрики.

Алмаз набагато щільніший, ніж графіт: коли алмаз перетворюється в графіт, обсяг матеріалу збільшується на 36%.

При кімнатній температурі й атмосферному тиску стабільною модифікацією є графіт, а алмаз - нестабільна модифікація. Область стабільності алмаза лежить при високих температурах і тисках. Однак швидкість перетворення алмаза в графіт надзвичайно мала, й алмаз існує при звичайних умовах у вигляді цілком стійкої модифікації.

Поліморфне перетворення кристалів вуглецю — наприклад монотропного, тобто необоротного, переходу. При температурі вище 1000°C алмаз легко й швидко переходить у графіт. На противагу цьому перетворити графіт в алмаз вдається лише при температурах більше 3000°C і тисках до 10^8 Па , тобто при умовах термодинамічної стійкості алмазу. Тому довгі й численні спроби синтезу кристалів алмазу увінчалися успіхом лише в останні роки, коли навчилися створювати високі тиски.

Від фазових переходів I роду, до яких відносять наведені приклади, відрізняються фазові переходи II роду, при яких немає стрибкоподібної зміни внутрішньої енергії, відповідно немає поглинання або виділення тепла. Стрибком змінюється питома теплоємність (перша похідна енергії). Прикладами фазових переходів II роду можуть служити феромагнітні й сегнетоелектричні переходи, а також зміни ступеня впорядкованості в сплавах.

4.2 Класифікація кристалів

Росіянин-кристалограф А.В.Гадолін у XIX ст. математично довів, що кристалічні багатогранники можуть мати різну кількість елементів симетрії, але для кожного типу просторових ґраток їхня кількість строго певна, або, інакше кажучи, елементи симетрії дають певні комбінації. Таких комбінацій у кристалічних багатогранниках може бути тільки 32. Комбінації назвали класами (видами симетрії).

Поділ на 32 класи лежить в основі класифікації кристалів. 32 класи за деякими подібними ознаками, типовими формами кристалів поєднують у сім сингоній, які, у свою чергу, групують у три категорії: вищу, середню й нижчу.

Поділ кристалів на класи, об'єднання в сингонії й категорії полегшує вивчення фізичних властивостей кристалів (мінералів).

У таблиці 4.1 подана класифікація кристалів: показані категорії, дані найменування сингоній і найбільша кількість елементів симетрії, в даній сингонії, наведені приклади мінералів, що належать до сингонії.

Таблиця 4.1-Класифікація кристалів

Категорія	Сингонія	Найб.кількість елементів симетрії в даній сингонії	Мінерали
Найнижча	Триклинна Моноклинна Ромбічна	C L ₂ PC 3L ₃ 3PC	Польові шпати Гіпс Сірка, топаз
Середня	Тригональна Тетрагональна Гексагональна	L ₃ 3L ₂ 3PC L ₄ 4L ₂ 5PC L ₆ 6L ₂ 7PC	Кварц, кальцит Халькопірит Апатит, берил
Вища	Кубічна	3L ₄ 4L ₃ 6L ₁₂ 9PC	Галіт, алмаз, пірит

Порядок вивчення кристалів й їхньої симетрії такий:

- 1) визначають всі елементи симетрії;
- 2) виявляють сингонію й категорію за таблицею 4.1.

При цьому варто пам'ятати, що кристали вищої сингонії мають більше однієї осі симетрії вищого порядку

(L_3, L_4, L_6), середньої сингонії - одну вісь симетрії вищого порядку, інші осі - іншого порядку (I); кристали нижчої сингонії не містять ні однієї осі симетрії вищого порядку.

4.3 Самородні елементи

У наш час в земній корі у вільному стані знайдено близько 50 хімічних елементів (включаючи природні гази, O, N, H, He й ін.). Вони становлять менше 0,1% маси земної кори.

Способи утворення цих мінералів різні. Одна група мінералів (алмаз, золото й ін.) є первинною, тобто їх виникнення пов'язане з магмою і її продуктами. Друга група - вторинного утворення, мінерали, що виникли за рахунок розпаду більш складних сполук, які утворилися колись в надрах Землі.

В цілому до класу самородних елементів відносять метали (платина, золото, срібло, мідь) і металоїди (алмаз, графіт, сірка).

Алмаз - найважливіший дорогоцінний мінерал. Ця назва походить від грец. "адамос" - нескоримий. Такою назвою алмаз зобов'язаний своїй високій твердості, яка дорівнює 10 - максимальній за шкалою Мооса. Це найвища твердість всіх мінералів. Мікротвердість (МПа) алмаза 93157 - 98648, в той час як корунду - 20200, топазу - 1399, кварцу - 981. Алмаз характеризується слабкою анізотропією твердості, тобто його твердість неоднакова в різних напрямках і на різних гранях, що пов'язано з особливостями його структури. Тільки завдяки цьому стає можливою обробка алмазу. Найменш зносостійкими напрямками, в яких обробляють алмаз, є в плоскій сітці куба напрямки, паралельні сторонам кубічних граней, у плоскій сітці октаедра - напрямки, що відповідають висотам трикутних граней. У свою чергу, твердість октаедричних граней більша твердо-

сті ромбоедо-декаедричних граней і ще вище - твердості кубічних граней.

Зносостійкість алмазів коливається в широких межах і вона значно вища, ніж у широко відомих абразивних матеріалах - карбідах бору й кремнію. Якщо взяти абразивну здатність алмаза за одиницю, то така здатність карбіду бору становить 0,5 - 0,6, а карбіду кремнію - 0,2 - 0,3.

За хімічним складом алмаз являє собою на 99,8% чистий вуглець (C) з особливою кристалічною структурою. Сингонія кубічна. Його кристали мають найчастіше форму октаєдрів, рідше - кубів, ромбододекаєдрів і гексаоктаєдрів. Крім вуглецю, в алмазі є домішки хімічних елементів - азоту, кисню, алюмінію, бору, кремнію, марганцю, міді, а також домішки заліза, нікелю, титану, цинку й ін. Трапляються включення графіту, олівину, енстатиту й ін. Поряд із твердими включеннями в алмазі трапляються включення рідини й газів.

Фарбування алмазів залежить від різних домішок і включень. Зовсім безбарвні алмази досить рідкі. Трапляються інтенсивно пофарбовані жовті, жовтогарячі, зелені, сині, блакитні, рожеві, коричневі, сірі й чорні кристали.

Теоретично щільність алмаза становить $3,515 \text{ г/см}^3$. Однак трапляються алмази, в яких спостерігаються значні відхилення від середнього значення щільності. Це пов'язане з наявністю різних включень, тріщин, а також агрегативною будовою. Найменша щільність становить $3,4 \text{ г/см}^3$. Висока щільність відіграє важливу роль для нагромадження алмазів у розсипах, тобто серед піщано - гравійних алювіальних відкладень.

Алмаз має зроблену спайність, раковистий злам, іноді східчастий. Показники переломлення різні: червоний - 2,402; жовтий - 2,417; зелений - 2,427; фіолетовий - 2,465. Кристали алмаза добре розпізнаються під мікроскопом. Складніше розпізнаються його різновиди, такі, як борт -

приховано кристалічний, кулястий, балс - кристалічні агрегати; карбонади - приховано кристалічні, темно пофарбовані та чорні утворення.

Борт непридатний для огранювання й використовується в технічних цілях. Карбонад буває дуже твердим і в'язким (грузлими), завдяки чому засто-совується при бурінні шпар.

В алмазах трапляються двійники зрощення (контактні) і проростання. Нерідко спостерігаються також сліди росту кристалів у вигляді східчастої будови граней октаедра й штрихування на гранях. Наявність двійників затрудняє обробку алмазів.

Алмаз характеризується високою теплопровідністю, при терті заряджається електрикою, є діелектриком, але окремі кольорові різновиди можуть мати напівпровідникові властивості. Температура плавлення близько 4000 С. При нагріванні згоряє, утворюючи вуглекислий газ.

Походження алмаза магматичне. У цьому випадку він залягає у вигляді окремих кристалів в ультраосновних породах. Руйнування цих порід веде до утворення в річкових долинах розсипних родовищ. В останні роки виявлений новий різновид алмаза ударно – вибухового походження. Такі алмази виходять при ударі космічного тіла об земну кору. При цьому виникають високі температури й тиски. У цих умовах утворюються алмази у вигляді кулі, неправильної форми агрегатів з розміром кристалів 20 – 40 мкм. Кристали непрозорі, чорні, жовті або зеленуваті, будова агрегатів шарувата або волокниста.

Багаті родовища алмазів мають Індія, Бразилія, Південна й Південно-Західна Африка й інші країни. Є алмази на Уралі. В 50 - х роках нашого сторіччя були відкриті гігантські родовища алмазів у Сибіру.

Алмази мають велике значення як дорогоцінний камінь в ювелірній справі і як абразивний матеріал для металопромисловості. Використовуються при буравленні шпар, різанні скла й т.д. Потреба алмазів у промисловості з кожним днем зростає. Тому в наш час велика увага приділяється виробництву синтетичних алмазів.

Графіт (від грец. "графо" - пишу). Вміст різних домішок наближається до 13 %. Твердість 1,0. Щільність частинок 2,1 - 2,2 г/см³. Колір чорний до сталевого сірого. Блиск матовий. Спайність зроблена в одному напрямку. Злам нерівний. Сингонія гексагональна. Графіт м'який, жирний на дотик, забруднює руки. Генезис магматичний, гіпергенний і метаморфічний. Родовища графіту досить рідкі: Бурятія, Красноярський край й інші райони.

Кращі сорти графіту служать для виробництва олівців і фарб (4% графіту, що добувається). Але більша частина використовується для виготовлення плавильних тиглів (крупнолускатий графіт), електродів, сухих елементів, у лакофарбовій промисловості як мастильна речовина.

Останнім часом у промисловості почали застосовувати штучний графіт, який одержують з антрациту.

Сірка. Твердість 1 - 2. Щільність частинок 2,0 г/см³. Колір жовтий. Прозора в тонких пластинках, у кристалах просвічується Блиск жирний. Спайність недосконала, злам раковистий. Крихка. Здатна горіти. Має низьку температуру плавлення (1120 С). Сингонія ромбічна. Самородна сірка має пневматолітовий або гіпергенний генезис, рідше утворюється біохімічним шляхом.

Найбільші родовища сірки перебувають у районі Поволжя.

Практичний інтерес становить сірка, що накопичується при техногенних процесах, у відходах вуглевидобутку, які дозволяють розглядати їх як можливе джерело сіркодобувної сировини.

Сірка застосовується в паперовій, лакофарбовій, гумовій, хімічній, електротехнічній промисловості. Використовується в медицині й сільському господарстві.

4.4 Штучні мінерали

Штучне одержання мінералів дозволяє створювати потрібні для народного господарства й, зокрема, для будівельного виробництва мінеральні продукти.

Штучними способами в наш час одержують:

1) мінерали, які трапляються в земній корі й виникають в природних процесах мінералоутворення; 2) мінерали, які в природних умовах самостійно не утворюються, знову створюються людиною мінеральними речовинами, що входять до складу різних технічних продуктів, таких, як цемент, вогнетриви, кераміка й т.п.

Мінерали штучні - аналоги природних мінералів.

В наш час такі мінерали одержують у промислових цілях методом синтезу. Особливу увагу приділяють мінералам, які особливо необхідні для промисловості, з одного боку, і які рідко трапляються в природі - з іншого. Ці мінерали одержують двома шляхами: 1) при нормальному тиску; 2) при підвищеному тиску. Всі мінерали, отримані методом синтезу, вигідно відрізняються від природних матеріалів своєю чистотою, відсутністю хімічних і механічних домішок.

У промислових цілях отримано ряд мінералів, які рідко трапляються в природі, але мають коштовні властивості (флюорит, корунд й ін).

Мінерали штучні, заново створені. Ці мінерали одержують при різних процесах: 1) при кристалізації розплавів; 2) за участю газових компонентів; 3) за наявності

Таблиця 4.2 - Деякі природні мінерали, отримані шляхом синтезу

Мінерал	Формула	Мінерал	Формула
Алмаз	C	Ангідрит	CaSO ₄
Корунд	Al ₂ O ₃	Кварц	SiO ₂
Барит	BaSO ₄	Галіт	NaCl
Олівін	(Fe, Mg) ₂ [SiO ₄]	Азбест	Mg ₆ [Si ₄ O ₁₁](OH) ₆ H ₂ O
Сфалерит	ZnS	Мусковіт	KAl ₂ (OH,F) ₂ [AlSiO ₃ O ₁₀]
Галеніт	PbS	Малахіт	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂

водних розчинів; 4) шляхом реакції у твердому середовищі. Всі мінерали такого типу є складовими частинами технічних матеріалів, таких, як цемент, вогнетриви, абразиви, шлаки, порцеляна, кераміка й т.д. Класифікація цих мінералів ґрунтується на їхньому хімічному складі.

У нашій країні розроблені методи синтезу цілого ряду мінеральних сполук в умовах невагомості. Орбітальні пілотовані станції типу "Салют" - ідеальні космічні цехи для виробництва деяких видів продукції, одержання якої на Землі або поєднано з більшими труднощами, або зовсім неможливо. Вирощені в космосі кристали досконаліші за структурою, більші за розмірами, ростуть швидше й мають більш високу щільність у порівнянні зі своїми наземними аналогами. Безгравітаційне народження сприяє росту кристалів у різних напрямках. Одиначний кристал може вирости практично будь - яких розмірів. У космосі можливе одержання мінералів ідеально сферичної форми.

Висока якість космічних кристалів приводить до появи нових сфер їхнього застосування. Народжується неземна індустрія, космічна технологія, яка дозволяє одержувати мінерали з властивостями, недосяжними в земних умовах.

На відміну від природних мінералів хімічний склад штучних мінералів прийнято виражати у вигляді оксидів,

наприклад хімічний склад мінералу аліт має такий вигляд: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Розділ 5 Основи петрографії

Гірські породи являють собою мінеральні агрегати. Кожній гірській породі характерна відома сталість хімічного, мінерального складу й структури, свої властивості, певні особливості залягання в земній корі.

У наш час відомо, що в земній корі знаходиться близько 1000 видів гірських порід. Більшість гірських порід полімінеральні, але в ряді випадків смороди складаються в основному з одного мінералу, наприклад порода кварцит складена із кварцу, мармур - з кальциту. Гірські породи не мають хімічних формул. Їхній склад оцінюється валовим хімічним аналізом, наприклад, хімічний склад базальту має такий вигляд: SiO_2 – 49 – 51%, Al_2O_3 – 10 - 14, Fe_2O_3 – 4 - 14, CaO – 8 – 10 % і т.д.

За своїм походженням (генезисом) гірські породи діляться на три типи: магматичні, осадові, метаморфічні.

Головною точкою генезису гірських порід є магна. З магми формуються магматичні породи. Згодом ці породи видозмінюються. У тому випадку, якщо смороди залишаються в глибині земної корі, під дією високих температур і тисків з них утворюються метаморфічні породи.

Якщо в результаті тектонічних процесів магматичні породи виходять на поверхню землі й під дією процесу вивітрювання руйнуються, то з них виникають осадові породи. Протягом мільйонів років осадові породи перекриваються новими товщами осадових відкладень і потрапляють в умови метаморфічних процесів. З цих осадових порід, у свою чергу, формуються теж метаморфічні породи.

Земна кора складається з трьох типів гірських порід - магматичної, осадової й метаморфічної, але кількісне їх

співвідношення далеко не однакове. Магматичні й метаморфічні породи становлять більше 90% загальної маси земної кори. Осадкові породи розроzmіщуються безпосередньо на поверхні землі, покриваючи собою магматичні й метаморфічні породи, і займають більше 75% площі земної поверхні.

Гірські породи вивчає наука **петрографія**, що має ряд напрямків. Виділені в самостійні науки *літологія* - вчення про осадкові породи, *технічна петрографія* - вивчення штучних матеріалів, одержуваних у ході будівельного, керамічного, металургійного й інших технологічних процесів.

Гірські породи є для будівельників основним постачальником мінеральних матеріалів, які широко використовуються як у природному, так і у переробленому вигляді.

Основною класифікацією гірських порід є їхній поділ на три типи за генетичною ознакою, тобто на магматичні, осадкові й метаморфічні.

Іншою класифікацією гірських порід є інженерно - геологічна класифікація. Інженерна геологія - це наука, що вивчає геологічні процеси верхніх шарів земної кори й фізико - механічні властивості гірських порід у зв'язку з інженерно - будівельною діяльністю людини. Для вирішення завдань інженерної геології гірські породи поділяють теж за їхніми властивостями, але з позиції їхньої несучої здатності, тобто здатності витримувати навантаження від будинків і споруд.

Гірські породи розділяють на такі групи: 1) скельні (магматичного, метаморфічного, осадкового типу вапняків, конгломератів, піщаників); 2) нескельні, куди входять осадкові уламкові породи, піщані, пілувато-глинисті, біогенні, штучні ґрунти.

Розділ 6 Магматичні гірські породи

6.1 Походження, класифікація, форма залягання

Магматичні гірські породи складаються з 600 різновидів смороду, утворюються в результаті застигання магми (рисунок 6.1). Магма, прориваючись по тектонічних тріщинах земної кори, в одних випадках застигає в її надрах, що приводить до утворення глибинних (інтрузивних) гірських порід.

Глибинні породи формуються в умовах високого тиску при більших температурах. Застигання магми відбувається повільно, рівномірно, нерідко за участю газів, пари води робить гірські породи щільними, масивними, повнокристалічними. Як приклад, можна назвати гірські породи граніту і габро.

Породи, *що вилилися*, формуються в умовах швидкого остигання магми (лави) на поверхні землі, низької температури й невеликого тиску, бурхливої віддачі газів і пари води в атмосферу.

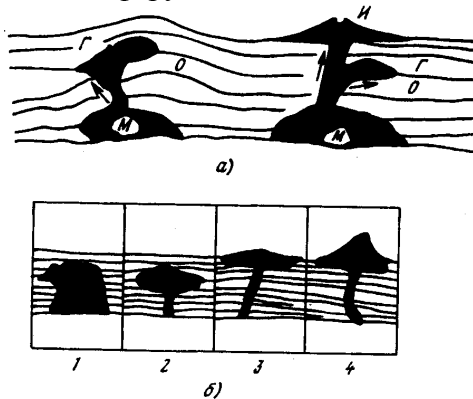


Рисунок 6.1 - Схема утворення(а) і форми залягання(б) магматичних порід: Г - глибинні породи, И - виливні породи, М - магма, О - осадкові породи, 1 - батоліт, 2 - лаколіт, 3 - потік, 4 - купол

Все це приводить до утворення гірських порід, у складі яких є велика кількість пор й аморфного скла, іноді і з включенням окремих кристалів. Прикладом таких порід служать базальт, обсидіан, пемза, туф. Породи, що вилилися, розділяють на кайнотипні (нові) і палеотипні (древні), які через свій більш давній вік бувають значно зруйновані процесами вивітрювання.

Крім того, магматичні породи розподіляються за вмістом в них кремнезему в перерахунку на SiO_2 (таблиця 6.1).

Вміст у магматичних породах кремнезему істотно позначається на їх властивостях. Якщо подивитися на породи, перелічені в таблиці 6.1, зверху вниз, то можна відзначити, що колір порід змінюється від світлого до темного, зростає щільність, знижується їхня температура плавлення, збільшується в'язкість.

Таблиця 6.1 - Класифікація магматичних порід за вмістом в них кремнезему

Склад оксиду SiO_2 , %	Породи		
	глибинні	виливні(аналоги глибинних)	
		кайнотипні	палеотипні
Більше 75 – Ультра кислі	Пегматити, аляскіти	—	—
75-65 – кислі	Граніти	Ліпарити, вулканічні склянки	Кварцеві порфіри
65-52 – середні	Сієніти	Трахіти	Безкварцеві порфіри, фоноліти
52-40 – основні	Габро	Базальти	Діабази
Менше 40 – Ультра основні	Піроксеніти Перидотити Дуніти	— — —	— — —

6.2 Хімічний і мінеральний склад

До складу магматичних гірських порід входять майже всі *хімічні елементи*. У найбільшій кількості трапляються 10 елементів -O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, H. На частку інших елементів припадає менше 1%. Найбільш характерним елементом є кремній. У SiO_2 його кількість коливається від 25 до 85%. В окремих породах багато також Na й K (у перерахуванні на оксиди - до 20%).

Мінеральний склад магматичних порід характеризується більшою розмаїтістю. Кожна порода має свій склад мінералів. Наприклад, граніт складається з кварцу, польових шпатів, слюди й інших мінералів, габро – з польових шпатів, агіту й ін. Якщо підрахувати середній вміст, то в магматичних породах на першому місці будуть польові шпати (60%), далі амфіболи й піроксени (17%), кварц (12%), слюда (4%). У меншій кількості наявні олівін, апатит, корунд, рудні мінерали.

Розділ 7 Методи діагностики й дослідження мінеральних тіл

Методи дослідження мінеральних тіл можна розділити на три види:

- 1) візуальні; 2) оптичні; 3) спеціальні.

Візуальні методи вивчення мінералів, гірських порід і технічних каменів здійснюються дослідником на базі його знань із області основ геології, мінералогії й петрографії. Додатково використовується лупа. Візуально роботи можна проводити як у польових, так і у лабораторних умовах.

Всі геологічні дослідження звичайно починають із польових робіт, де відбувається перше знайомство з мінеральними тілами, огляд оголень гірських порід.

Рельєф місцевості звичайно порізаний долинами рік, ярами, різними вимивинами. Всі ці заглиблення в земній поверхні розкривають товщі гірських порід. Так утворюються природні оголення гірських порід, які показують, які це породи і як вони залягають на даній ділянці земної кори. Для пізнання геології місцевості, визначення порід й їхнього складу роблять опис оголень. Ця робота виконується в такий спосіб. Спочатку роблять загальний попередній огляд оголення. Після цього виконують пошаровий опис порід за такою схемою:

- 1) назва породи;
- 2) форма залягання й потужність шару;
- 3) склад породи;
- 4) кольори;
- 5) структура й текстура;
- 6) включення мінеральні й органічні.

На закінчення з кожного шару відбираються зразки порід для лабораторних досліджень.

При візуальному описі структури гірських порід і технічних каменів визначають характер мінеральної речовини в цілому (аморфний або кристалічний), ступінь кристалічності (окремі кристали або порода вся кристалічна), розмір кристалів (зерен), ступінь різнозернистості. Якщо зерна більші 0,5 мм, то можна визначити їхню форму, взаємозв'язок між собою й розмір за допомогою лінійки. У породі виявляється пористість, орієнтовно встановлюються характер і розмір пор. Для виконання спостережень варто використати також лупу. Саме за допомогою лупи можна вивчити однорідність породи (каменю) за складом мінералів, виявити наявність включень й їх особливості.

Мінерали можуть бути визначені за зовнішнім виглядом, коли вони представлені великими кристалами або їхніми уламками, а також однорідною мінеральною масою. Визначення в таких випадках проводять за зовнішніми ознаками -

формою кристала й фізичними властивостями - кольором, кольором риски, блиском, ступенем прозорості, твердістю, спайністю, зломом.

Оптичні методи діагностики й дослідження мінеральних тіл займають важливе місце серед усіх методів досліджень через свою доступність й велику результативності. Здійснюються вони геологічними мікроскопами. Для вивчення мінералів, гірських порід і технічних каменів застосовують різні мікроскопи:

- 1) бінокулярні;
- 2) поляризаційні;
- 3) металографічні.

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) застосовують при вивченні різних мінералів і глинистих порід, у яких при нагріванні й охолодженні відбуваються різні перетворення й реакції, що супроводжуються тепловими ефектами (поглинанням або виділенням тепла) і відбуваються у певних температурних інтервалах. Такі ефекти проявляються при поліморфних перетвореннях, розпаді кристалічних ґраток, утворенні нових мінералів, зневоднюванні, дисоціації карбонатів і т.д. Аналізи виконують на спеціальному приладі- дериватографі модифікації ОД-102М, що дозволяє виконувати комплексний термоаналіз.

Досліджуваний зразок поміщають у прилад, нагрівають, і прилад записує диференціальну криву нагрівання, термомасову криву (втрати маси), криву зміни температури зразка й швидкість зміни його маси. Всі ці параметри визначають із одного зразка.

У тому випадку, коли речовина нагрівається, виділяє теплоту (екзотермічний ефект), на кривій нагрівання спостерігається підйом кривої, при поглинанні теплоти (ендотермічний ефект) на кривій виникають піки опускання. Криві зневоднювання (втрати маси) показують, яка є вода в мінералі (H_2O або OH , або те й інше разом) і в якій кількості. Для кожного

мінералу існують еталонні криві (нагрівання й зневоднювання), за допомогою яких проводять діагностику досліджуваної речовини.

Грунтуючись на аналізі термічного ефекту, визначають кількісний вміст мінералу в складі даної породи.

Криві нагрівання й зневоднювання використовують для визначення мінерального складу, як одиничних мінералів, так і у складі складних мінеральних сумішей для виявлення перетворень у досліджуваних мінералах. Термічний аналіз найчастіше застосовують для дослідження глинистих мінералів, мінералів - солей, а також ряду гірських порід, таких, як глини, боксити, мергелі, залізні руди.

Достовірні висновки про характер термоефектів ДТА можна робити тільки в поєднанні з рентгенофазовим аналізом й електронною мікроскопією.

Спектрографічний метод використовують для визначення якісного й кількісного змісту окремих елементів у мінералах. Спектральний аналіз виконують на спеціальних спектрографах. Грунтується він на властивості атомів при порушенні випромінювання лінійних спектрів, характерних для кожного хімічного елемента, даний аналіз найчастіше служить для визначення якості й кількості найбільш рідких хімічних елементів, які визначати хімічним аналізом досить важко.

Люмінесценцією називають здатність ряду мінеральних речовин давати вторинне випромінювання в межах видимої або ультрафіолетової частини спектра під впливом опромінення ультрафіолетовими променями. При люмінесценції збільшення температури речовини, що опромінює, не відбувається. Тому люмінесценцію іноді називають **холодним світінням**. Розрізняють флуоресценцію - світіння, що виникає безпосередньо при опроміненні й зникає при його припиненні, і фосфоресценцію - світіння, що зберігається й після припинення опромінення досліджуваного об'єкта.

Багато мінералів мають здатність до інтенсивного холодного світіння під впливом короткохвильових променів. Так, кристали алмаза світяться блакитним (холодним) світлом. Це властивість широко використовується при аналізі проб алмазонасних гірських порід.

Як джерело ультрафіолетового випромінювання застосовують ртутні лампи. Для дослідження мінералів у шліфах за допомогою ультрафіолетового світла служить спеціальний мікроскоп (МУФ).

Інфрачервона спектроскопія дозволяє вивчати мінерали за допомогою електромагнітного випромінювання в спеціальних приладах, наприклад типу ІКС-14 або інфрачервоного спектрометра УР-20 й ін.

Для роботи на ІКС виготовляють препарати у вигляді плоскопаралельних пластинок, зрізу мінералу або спресованих порошків. За допомогою ІКС можна:

- 1) визначати, які це мінерали;
- 2) установлювати ступінь кристалічності речовини (кристалічне або аморфне, що навіть іноді не під силу рентгенографії);
- 3) визначати в мінералах форми й типи води (H_2O , OH або H_3O);
- 4) вивчати характер домішок (ізоморфні або механічні);
- 5) спостерігати процеси перетворення речовини при нагріванні в різних реакціях.

Перелічені вище методи дослідження мінералів, гірських порід і технічних каменів на цьому не вичерпуються. У практиці науково – дослідних робіт знаходять широке застосування різні хімічні аналізи, а також флуоресцентний аналіз, ядерні методи аналізу та ін.

Візуальний макроскопічний метод визначення мінералів полягає в знаходженні для досліджуваного зразка найбільш виражених діагностичних ознак (габітус, спайність, твердість), які дозволяють установити належність мінералу до

певного класу й групи. Назвати мінерал можна, знаючи додаткові (специфічні) діагностичні ознаки (кольори, блиск, реакція із HCl).

Порядок роботи з окремим зразком мінералу:

визначають найбільш характерні діагностичні ознаки (один - два); установлюють твердість мінералу за шкалою Мооса; визначають клас (або групу), до якої належить мінерал; виявляють додаткові ознаки, наприклад, для мінералів із твердістю 3-4 проводять перевірку на реакцію із соляною кислотою; після встановлення точного найменування мінералу визначають точну класифікаційну належність мінералу (клас, група, підгрупа); записують хімічну формулу, указують генезис мінералу і його основні властивості, відзначають, у яких гірських породах найпоширеніший досліджуваний матеріал.

Частина IV

Кристалофізика

Розділ 1 Фізичні властивості кристалів

Фізичні властивості кристалів визначаються як природою хімічних елементів, що входять до їхньої сполуки, взаємним їхнім розміщенням і типом кристалохімічних зв'язків, так і наявністю недосконалостей структури. Самою характерною рисою фізичних властивостей кристалів є їх анізотропія й симетрія.

Найбільш істотні фізичні властивості кристалів за своєю природою векторіальні. Векторні властивості можна поділити на групи: механічні (пружність, пластичність, спайність, твердість), теплові (теплопровідність і теплове розширення), оптичні, магнітні й електричні. Скалярними є далеко не всі фізичні властивості кристалів: щільність, питома теплоємність, температури фазових переходів. Розглянемо деякі фізичні властивості кристалів.

1.1 Щільність

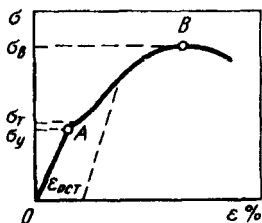
Це одна з основних характеристик кристала, що залежить від його хімічного складу, типу структури, коефіцієнта упакування, атомної маси, валентностей і іонних (атомних) радіусів частинок.

Реальна щільність кристалів звичайно менше обчисленої щільності ідеального кристала. Ця розбіжність зумовлена наявністю в реальних кристалах дефектів структури. Тому реальна щільність кристалів може бути чутливим індикатором ступеня дефектності структури.

1.2 Механічні властивості кристалів

Деформація й руйнування кристалів під дією прикладених сил - це основні явища, що визначають їхні механічні

властивості. Оскільки деформація тіла під дією прикладених до неї сил істотно залежить від її розміру й форми, то поведіння кристала зручно описувати за допомогою напруги - сили, віднесеної до одиниці площі, перпендикулярної до діючої сили й деформації - зсуву, віднесеного до одиниці довжини. Зв'язок між деформацією ε і прикладеною напругою σ зображений на графіку кривої розтягання (рисуюнок 1.1).



Рисуюнок 1.1 - Крива розтягу кристалів

При досить низьких значеннях прикладеної напруги спостерігається пружна деформація кристала, що підкоряється закону Гука; при знятті навантаження відновлюється його вихідна форма. Пружна деформація не перевищує десятих часток відсотка; лише в ниткоподібних і бездислокаційних кристалів вона може досягати 3-4 %. Гранична напруга, до якої виконується закон Гука, називається межею пружності (σ_y). При більш високих напругах виникає залишкова (пластична) деформація $\varepsilon_{ост}$, що не зникає після зняття прикладеної напруги. Напруга, при якій починається помітніша деформація тіла, називається границею течучості (σ_T). Області **OA** й **OB** - відповідно областями пружної й пластичної деформації.

При подальшому безперервному підвищенні зовнішнього навантаження відбуваються руйнування кристала при характерному для нього значенні напруги, так званої межі міцності (σ_B).

Величина пластичної деформації може становити від декількох одиниць до сотень відсотків. Кристали, у яких до руйнування спостерігаються лише малі деформації, називаються тендітними.

Таким чином, крива розтягання в координатах $\sigma - \varepsilon$ характеризує міцність, крихкість і пластичність, що є механічними характеристиками кристала. Ці властивості визначаються не тільки природою кристала, але залежать від температури, швидкості й типу деформації, наявності домішок у кристалі, його орієнтування, попередньої механічної й термічної обробки.

Розбіжність між пружною й пластичною деформаціями кристала обумовлено різними процесами, що проходять на атомному рівні.

Пружна деформація характеризується тим, що під дією невеликих зовнішніх напруг атоми лише незначно зміщуються з положень рівноваги; після припинення дії сил атоми завжди повертаються у своє вихідне положення (рисунк 1.2 а).

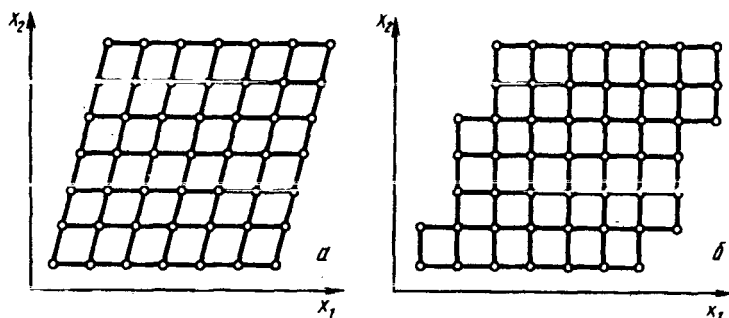


Рисунок 1.2 - Зміщення атомів при пружній (а) і пластичній (б) деформації

В однорідному полі напруг пружна деформація всього кристала також однорідна. Навпаки, пластична деформація

дуже неоднорідна. Пластична деформація на противагу пружній настільки значна, що вже можна говорити про розрив зв'язків між атомами, які до деформації були сусідами, і про утворення нових стійких зв'язків (рисуюнок 1.2 б).

Пластична деформація кристала може відбуватися двома шляхами: ковзанням або двійникуванням.

Ковзання - це деформація, при якій відбувається переміщення однієї частини кристала щодо іншої без зміни об'єму шляхом зсуву тонких шарів кристала один відносно одного подібно стопці книг, що зісковзують (рисуюнок 1.3 а).



Рисуюнок 1.3 - Деформація ковзанням(а) і розтягом(б)

Площини, уздовж яких відбувається переміщення шарів кристала, називаються площинами ковзання, а напрямки руху шарів, що зрушуються, - напрямками ковзання. Площина ковзання й напрямок ковзання, який знаходиться в площині, є елементами ковзання, утворюють систему ковзання. Характерні системи ковзання деяких металевих кристалів такі:

Метал.....Cd Mg Cu Ni Ag α-Fe

Площини ковзання. {0001} {0001} {111} {111} {111} {110}

Напрямок ковзання <1120> <1120> <101> <101> <101> <111>

Переважаючими елементами ковзання є щільно упаковані площини й напрямки ковзання, що обумовлено мінімумом роботи, затрачуваної при зрушенні на один вектор трансляції:

щільно упаковані площини мають більші міжплощинні відстані, а отже, між ними діють менші сили зчеплення, а вздовж щільно упакованих напрямків вектор трансляції мінімальний. Однак системи ковзання визначаються не тільки структурними даними, але й специфікою міжатомних зв'язків у даному кристалі.

Наприклад, виходячи зі структури кристалів типу NaCl , найімовірнішою площиною ковзання для цих кристалів повинна бути площина $\{100\}$ як найбільш щільно упакована, а не $\{110\}$, спостережувана експериментально. Однак при зрушенні уздовж площини $\{100\}$ потрібні значно більші енергетичні витрати (зовнішні напруги), тому що потрібно повністю перебороти електростатичні сили взаємодії між різнойменними іонами.

Деформація ковзанням проявляється в появі на бічній стосовно осі нагруження поверхні кристала ліній або смуг ковзання, які можна розглядати як результат проходження великої кількості дислокацій у близько розміщених площинах ковзання.

1.3 Спайність і твердість

Після досягнення критичної для даного матеріалу й даних умов деформації настає руйнування зразка. *Спайністю* називається здатність кристалів розколюватися під дією механічних сил по певних площинах - площинах спайності. Залежно від досконалості поверхні розколу розрізняють такі види спайності: досить зроблена (слюда, тальк), зроблена (кам'яна сіль, кальцит), середня (ортоклаз, амфіболи) і недосконала (берил, апатит). Кристали можуть розколюватися в одному (слюда, гіпс), двох (ортоклаз, піроксени), трьох (кальцит, галеніт) і більше напрямках (флюорит), причому ступінь спайності в різних напрямках може бути різний.

Спайність пов'язана зі структурою кристала. Площинами спайності є площини з малими індексами, тобто з великою

ретикулярною щільністю, які характеризуються мінімальним зчепленням у напрямку, перпендикулярному до площини.

Твердість - опір кристала місцевій пластичній деформації, що виникає при впровадженні в нього більш твердого тіла (індентора). Твердість визначають шляхом створення контактних, тобто місцевих напруг, які виникають при натисканні тіл один на одного по невеликій площадці зіткнення їх між собою.

Існує багато різних способів вимірювання твердості, у випадку кристалів для оцінки твердості застосовують дві групи методів: вдавненням індентора (кульки, конуса, піраміди) і дряпанням вістря, на яке діє контрольоване навантаження.

Твердість, вимірювана методом вдавнення, визначається відношенням навантаження до площі відбитка на поверхні грані. Залежно від форми індентора розрізняють такі види випробувань: за Бринелем (сталева кулька), за Роквеллом (сталева кулька або алмазний конус), за Віккерсом (алмазна піраміда) і ін. Найбільш широко при вимірюванні твердості кристала методом вдавлювання використовується прилад ПМТ-3, в якому індентор - алмазна чотиригранна піраміда. Твердість, обмірювану цим методом, прийнято називати мікротвердістю, оскільки вона дозволяє оцінити властивості окремих мікрооб'ємів і зерен (кристалітів). За розміром і формою відбитка можна також визначати анізотропію мікротвердості, ступінь крихкості й пластичності.

Для визначення твердості мінералів застосовують звичайно метод Мооса, що полягає в здатності одного тіла дряпати інше, більш тверде або дряпати більш м'яке. Моос запропонував десятибальну шкалу твердості, що являє собою ряд мінералів, розміщених у порядку її зростання (таблиця 1.1). За відсутності шкали Мооса можна використати інші предмети, що дозволяють грубо, але досить наочно визначати твердість.

Для більш точного (кількісного) визначення твердості кристала в різних напрямках користуються спеціальними приладами - склерометрами. Мірою твердості за Мартенсом в цьому випадку служить ширина подряпини, нанесеної стандартним алмазним різцем (пірамідою, конусом). Ширина й характер подряпини залежать від випробуваної грані й напрямку подряпини.

Таблиця 1.1 - Твердість за шкалою Мооса

Бал твердості	Кристал, його формула	Замінник	Бал твердості	Кристал, його формула	Замінник
1	Тальк $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	Олівець №1	6	Ортоклаз, KAlSi_3O_8	Лезо ножа
2	Гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ніготь, Al Дріт	7	Кварц, SiO_2	Напильник
3	Кальцит, CaCO_3	Мідна монета	8	Топаз, $\text{Al}_2(\text{F,OH})_2(\text{SiO}_4)$	-
4	Флюорит, CaF_2	Fe дріт	9	Корунд, Al_2O_3	-
5	Апатит $3[\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5]$ CaF_2	Скло	10	Алмаз, C	-

Твердість залежить від внутрішньої будови кристала й особливостей складових їхніх хімічних елементів; середнє значення твердості кристалів тим більше, чим вище їхні заряди й валентності й чим щільніше упаковані структурні елементи.

1.4 Теплові властивості кристалів

Якщо між двома точками або частинами тіла є різниця температур, то між ними спостерігається перенесення тепла, тобто вимірювання температури за допомогою теплопровідності. Кількість тепла, що пройшло за одиницю часу через

одиночку поверхні кристала при різниці температур в один градус, називається *коефіцієнтом теплопровідності*. Цей коефіцієнт залежить від хімічного складу кристала і його сингонії. Так, для кристалів кубічної сингонії значення коефіцієнта теплопровідності постійне для всіх напрямків, а для кристалів середньої й нижчої категорій його значення буде змінюватися залежно від напрямку.

При нагріванні практично всі тверді тіла розширюються, при цьому спостерігається деформація кристала, обумовлена тим, що кристал розширюється неоднаково уздовж трьох головних осей. Якщо вирізати із кристала сферу, то при нагріванні в результаті теплового розширення вона перетвориться в еліпсоїд, форма якого залежить від симетрії кристала.

Кристали кубічної сингонії характеризуються тільки одним значенням коефіцієнта теплового розширення, обмірюваним у будь-якому напрямку. Форма сфери таких кристалів не зміниться.

Кристали середньої категорії характеризуються вже двома значеннями коефіцієнта теплового розширення, вимірюваними уздовж одиничного напрямку (осей L_3, L_4 , або L_6) і уздовж нормалі до нього. Куля, вирізана із цих кристалів, при нагріванні набуде форми еліпсоїда обертання, вісь обертання якого збігається з одиничним напрямком.

Куля, вирізана із кристалів нижчої категорії, при нагріванні набуде форми тривісного еліпсоїда. Кристали цієї категорії характеризуються вже трьома значеннями коефіцієнта теплового розширення.

У загальному випадку коефіцієнти теплового розширення кристалів є функціями температури, й анізотропія коефіцієнтів теж змінюється при зміні температури.

1.5 Електричні властивості кристалів

Під електричними властивостями кристалів розуміють сукупність явищ, так чи інакше пов'язаних з елект-

ричною поляризацією. У деяких випадках ця поляризація є мимовільною (спонтанною), тобто не обумовленою зовнішніми впливами. В інших випадках вона може бути викликана нагріванням кристала, додатком механічного навантаження, електричного поля й ін.

Піроелектрика (піроефект) - поява електричних зарядів на поверхні кристалів при нагріванні або охолодженні. Піроелектрика спостерігається в кристалах-діелектриках за певними напрямками, які є одночасно полярними й одиничними. Отже, піроелектричні властивості мають кристали діелектриків десяти полярних класів. Існує й зворотний ефект, названий калориметричним, що полягає в зміні температури кристала, викликаній зміною прикладеного до нього електричного поля.

Піроелектричні кристали знаходять широке застосування як чутливі датчики температур (з точністю до 10°C), приймачі інфрачервоного випромінювання, датчики ударних хвиль, вимірники напруги, комірки пам'яті й як пряме перетворення теплової енергії (наприклад, сонячної) в електричну.

Відкриття піроелектрики в турмаліні пов'язане з ім'ям російського академіка Ф.Епіноуса, що встановив, що притягання й відштовхування тепла при нагріванні турмаліну є наслідком утворення на кінцях полярної осі зарядів протилежного знака. Поняття "піроелектрика" увів в 1824 р. Д. Бюстер. Теорія піроелектрики, створена У.Кельвіном, - постульована наявність у турмаліні спонтанної поляризації і залежність її від температури.

Під дією механічної напруги або деформації в кристалі виникає електрична поляризація, величина й знак якої залежать від прикладеної напруги; це явище називають *п'єзоелектричним ефектом* (п'єзоелектом).

Зворотний п'єзоелефект - це механічна деформація кристала, викликана прикладеним електричним полем; ве-

личина й тип деформації залежать від величини й знака поля.

П'єзоелектричні явища можливі лише в кристалах діелектриків, у яких відсутній центр симетрії, тобто в 20 класах (п'єзоефект не можливий у кристалах кубічної сингонії аксіального виду симетрії). Кристали, що мають центр симетрії, не можуть бути п'єзоелектриками, тому що ніякі механічні впливи не можуть привести до взаємного зсуву позитивних і негативних зарядів і виникнення дипольних моментів.

П'єзоефект можна розглядати як зворотний піроефекту, тому що прояв піроефекту супроводжується збільшенням об'єму кристалів при нагріванні, тобто пружними деформаціями.

П'єзоелектричні властивості кристалів були відкриті у 1880 р. братами П'єром і Жаном Кюрі при дослідженні особливостей кварцу, турмаліну. Зворотний п'єзоефект був передбачений фізиком Ліпманом і підтверджений експериментально братами Кюрі.

Найбільш вивченим і широко застосовуваним п'єзокристалом є кварц SiO_2 . Уперше його п'єзоелектричні властивості були використані в Першій світовій війні для виявлення підводних човнів. Кварц має чотири поліморфні модифікації, дві з яких і мають п'єзоелектричні властивості. П'єзоелектричні кристали кварцу (природні і синтетичні) застосовують головним чином для стабілізації частот генераторів і у фільтрах з високою вибірковістю, а також у високочастотних перетворювачах і у різних типах датчиків механічних величин.

1.6 Магнітні властивості кристалів

Під магнітними властивостями речовин мається на увазі здатність тіл взаємодіяти з магнітним полем.

Відомо, що будь-яке електричне заряджене тіло або частинка при русі створює власне магнітне поле й тим самим взаємодіє із зовнішнім магнітним полем. Таким чином, магнетизм - універсальна властивість будь-якої речовини, тому що матерія немислима без руху.

Мірою намагніченого стану речовини служить намагніченість I або магнітний момент одиниці об'єму. Між I і магнітним полем H існує просте співвідношення $I = \chi H$, де χ - об'ємна магнітна сприйнятливості речовини.

Залежно від величини й знака магнітної сприйнятливості (χ) розрізняють діамагнітні, парамагнітні, феромагнітні й антиферомагнітні кристали; магнітна структура цих кристалів наведена на *рисунку 1.4*.

У діамагнітних кристалах (наприклад, самородна мідь, хлористий натрій) атоми немагнітні, тому що магнітні моменти окремих електронів скомпенсовані (χ негативна й дуже мала) (*рисунок 1.4 а*).

Парамагнітні, феромагнітні й антиферомагнітні кристали або повністю складаються з магнітних атомів, або містять їх як домішки. Відрізняються ці кристали один від одного розміщенням їхніх магнітних осей, тобто осей найбільшої намагніченості.

У парамагнітних кристалах (наприклад, пірит) лише незначна частина розміщених безладно магнітних осей орієнтується паралельно прикладеному магнітному полю; (χ) кристалів позитивна, але мала (*рисунок 1.4 б*).

У феромагнітних кристалах (наприклад, самородне залізо) магнітні осі орієнтовані взаємно паралельно, (χ) позитивна й дуже велика (*рисунок 1.4 в*).

В антиферомагнітних кристалах магнітні осі атомів орієнтовані антипаралельно (*рисунок 1.4 г*). Якщо магнітні моменти скомпенсовані, то (χ) позитивна, але мала (наприклад, гематит). У випадку некомпенсованих магнітних моментів кристали виділяються за назвою феро-магнітних,

(χ) позитивна й дуже велика (рисуюнок 1.4 а). Такі кристали (наприклад, магнетит) створюють навколо себе своє магнітне поле.

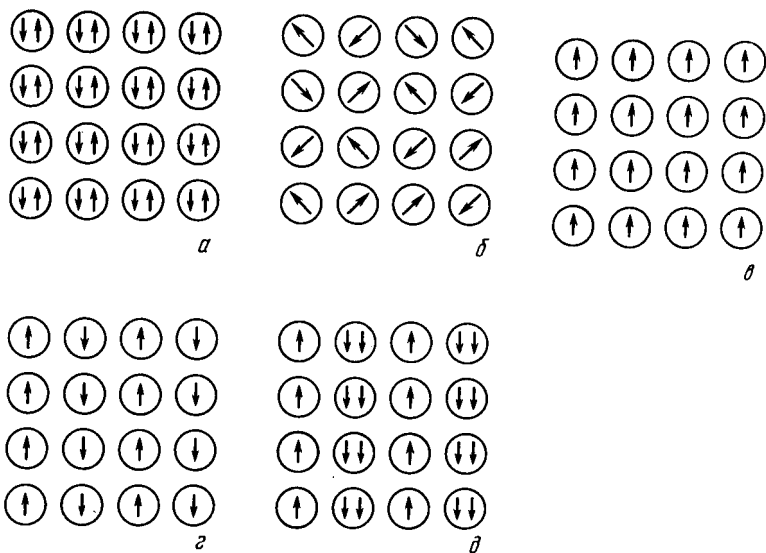


Рисунок 1.4 - Магнітна структура діамагнітного (а), парамагнітного (б), феромагнітного (в), антиферомагнітного (г) і феромагнітного (д) мінералів

1.7 Оптичні властивості кристалів

Симетрія оптичних властивостей кристала повністю визначається його кристалографічною категорією. Відносно оптичних властивостей кристали вищої категорії ізотропні. У кристалах нижчої й середньої категорії поширення світла анізотропне й відрізняється подвійною променезаломлюваністю (двозаломлюваність).

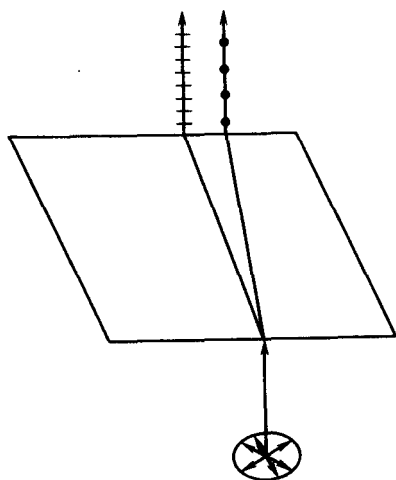
Явище двозаломлюваності було відкрите в 1669 р. професором математики й медицини в Копенгагені Е.Бартоліном у кристалах ісландського шпату. Однак ав-

торитетна комісія, призначена Англійським Королівським суспільством, визнала відкриття Бартоліном явища випадковими, а закони неіснуючими. Лише через двадцять років, в 1691 р., Х.Гюйгенс підтвердив правильність відкриттів Бартоліна й сам відкрив явище двозаломлюваності світла у кварці.

Явище двозаломлюваності полягає в тому, що промінь природного світла, входячи в кристал, розпадається на два поляризованих промені, що коливаються у двох взаємно перпендикулярних площинах і поширюються з різними швидкостями (*Рисунок 1.5*). Світло являє собою поперечний гармонійний коливальний рух електромагнітної природи. У природному світлі коливання відбуваються перпендикулярно світловому променю у всіляких напрямках; коливання поляризованого світла відбуваються в строго паралельних напрямках і лежать в одній площині. У кристалах середньої категорії один із променів характеризується постійним, що не залежить від напрямку, показником заломлення. Цей промінь називається **звичайним променем**. Інший промінь незвичайний, його показник заломлення в різних напрямках різний.

У кристалах нижчої категорії обидва промені незвичайні, їхні показники заломлення різні в різних напрямках.

Напрямок у кристалі, уздовж якого не спостерігається двозаломлюваності, називається **оптичною віссю**. Кристали середньої або нижчої категорії мають один такий напрямок, що збігається з одиничним напрямком осей симетрії 3-го, 4-го і 6-го порядку і є оптично одноосовими. Кристали нижчої категорії є оптично двоосними.



*Рисунок 1.5 -
Двозаломлюваність
світлового променя в
кристалі*

В ізотропному середовищі й у кристалах кубічної сингонії світло поширюється в усіх напрямках з однаковою швидкістю, тобто вони характеризуються одним показником заломлення.

Оптичні властивості кристалів широко використовуються в мінералогії й петрографії для вивчення мінералів і гірських порід. Основним приладом, застосовуваним для вивчення їхніх оптичних властивостей, є поляризаційний мікроскоп, у якому для перетворення звичайного світла в поляризоване використовують або призму Ніколя, або поляроїди.

Поляроїди являють собою поляризуючі пластинки, що складаються з безлічі паралельно розміщених дрібних кристаликів герпатиту, що пропускають лише один плоскополяризований промінь.

Призма Ніколя виготовляється з ісландського шпату (прозорого кальциту) у вигляді ромбічної призми, розпиленої по похилій площині і склеєної канадським бальзамом. Звичайний промінь, дійшовши до шару канадського бальзаму, ви-

пробовує повне внутрішнє відбиття; незвичайний промінь безперешкодно проходить через цей шар (рисунки 1.6).

У поляризаційних мікроскопах використовують дві призми Ніколя: поляризатор і аналізатор. Спостереження роблять звичайно при схрещених ніколях, тому що кут між площинами поляризації поляризатора й аналізатора дорівнює 90° . Кристали кубічної сингонії, поміщені між схрещеними ніколями, не змінять площини поляризації, поле зору залишиться темним. При розміщенні між схрещеними ніколями тонкої пластинки з оптично анізотропних кристалів середньої або нижчої категорії в поле зору з'явиться інтерференційне забарвлення. Його поява викликана тим, що поляризований промінь, вийшовши з поляризатора, у кристалі розпадається на два промені із взаємно перпендикулярними площинами коливань. Площини поляризації променів, що вийшли із кристала й аналізатора, розміщенні під кутом, що не дорівнює 90° . Тому кожний із променів в аналізаторі розпадається на два промені, один із яких гаситься, а інший виходить із аналізатора. У такий спосіб з аналізатора виходять два промені, що коливаються в одній площині, але володіють різницею ходу. Промені взаємодії дають інтерференційний колір, що залежить від кристалографічного орієнтування пластинки, від її товщини, а також від кутів між площинами коливань поляризатора, аналізатора й пластинки й від довжини хвилі світла, що падає.

Кристалооптичні методи дослідження мінералів і гірських порід зводяться до вивчення характерних оптичних і кристалографічних (кристалооптичних) констант за допомогою поляризаційного мікроскопа. Найважливішими константами є: 1) форма й розмір зерен; 2) спайність і кут між тріщинами спайності; 3) колір і плеохроїзм; 4) показник заломлення; 5) ізоτροпність й анізотропність; 6) величина двозаломлення й кольори інтерференції; 7) загасання. Одні з них (2 - 4) визначаються тільки при одному поляризаторі, інші (5 - 7) - при

двох схрещених ніколях, а форма й розмір зерен можуть визначатися як при одному, так і при двох ніколях.

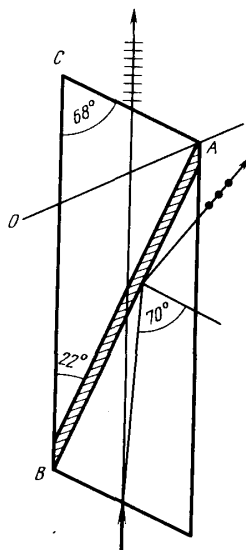


Рисунок 1.6 - Хід променів у призмі Ніколя

1.8 Скалярні фізичні властивості

Скалярними є далеко не всі фізичні властивості кристалів. Для них не потрібно говорити про залежність від напрямку. Такими є маса, щільність, питома теплоємність, внутрішня енергія, температури фазових переходів. При фазовому переході речовини з аморфного стану в кристалічний величина кожної із цих властивостей змінюється стрибком. За числовим значенням цих величин можна характеризувати речовини, відрізнити їх одна від одної, судити про порушення структури. Специфічних відмінностей скалярних властивостей у кристалах від тих же властивостей, що й в аморфних тілах, немає (за винятком їхніх числових значень).

Скалярна властивість ізотропна й має максимальну симетрію. Їїго вказівною поверхнею є сфера. Скалярна величина визначається одним числовим значенням і не залежить від вибору системи координат.

Густина речовини залежить від типу структури, від коефіцієнта упакування, від атомної маси, валентностей і іонних (атомних) радіусів частинок. Зі збільшенням коефіцієнта упакування зростає й густина речовини. Так, при поліморфному переході вуглецю від структури графіту до структури алмаза, тобто при зміні координаційного числа з 3 на 4, щільність змінюється від $2,2 \text{ г/см}^3$ ($2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) до $3,5 \text{ г/см}^3$ ($3,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$).

Кам'яна сіль NaCl , тобто структура з координаційним числом 6 і щільністю $2,6 \text{ г/см}^3$ ($2,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), під тиском порядку 20 тисяч атмосфер ($20 \cdot 10^8 \text{ Па}$) переносить поліморфне перетворення в модифікацію зі структурою CsCl з КЧ = 8 і густиною $2,55 \text{ г/см}^3$. Густина кристала ρ пов'язана з його відносною молекулярною масою μ , об'ємом елементарної комірки V і числом молекул n в елементарній комірці формулою

$$\rho = \frac{n\mu}{N_A V}, \quad (1)$$

де N_A — число Авогадро; якщо обсяг V виражений у кубічних ангстремах, то $\rho = 1,66 \frac{n\mu}{V}$. Обсяг елементарного осередку V визначається на підставі рентгенівських вимірювань параметрів ґратки, а число молекул - за інтенсивністю рентгенівських інтерференційних ліній.

Розрахована за формулою (1) величина ρ — це щільність ідеального кристала. Реальна щільність кристала звичайно менша, ніж ρ , через наявність дефектів у структурі. Реальна щільність кристалів може бути чутливим індикатором ступеня дефектності структури. Для визначення реальної щільності кристалів застосовують звичайні методи вимірювання щільності твердих тіл: метод пікнометра,

гідростатичне зважування, метод ареометра, флотаційний метод й ін. Про зміни щільності можна також судити зі змін показника заломлення або параметра ґратки.

Об'ємний коефіцієнт теплового розширення α_p при постійному тиску дорівнює збільшенню питомого об'єму кристала при нагріванні на 1° :

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \approx \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (2)$$

Коефіцієнт всебічного стискування (коефіцієнт стискальності) при постійній температурі характеризує зміну об'єму кристала при зміні зовнішнього всебічного тиску:

$$\beta_T = \frac{1}{V} \frac{dV}{dp} \approx \frac{\Delta V}{\Delta p}. \quad (3)$$

Коефіцієнти α і β тим більше, чим менше щільність упакування в структурі.

Порядок цих величин для кристалів звичайно 10^{-5} K^{-1} (або град^{-1}), для α і $10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ для β .

Теплоємність C характеризує зміну внутрішньої енергії з температурою

$$C = \frac{dE}{dT}. \quad (4)$$

На досвіді звичайно вимірюється теплоємність при постійному тиску C_p , пов'язана з теплоємністю при постійному об'ємі C_v співвідношенням

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 \nu T}{\beta}, \quad (5)$$

де α – об'ємний коефіцієнт теплового розширення; β – коефіцієнт всебічного стиску; ν – молярний об'єм; T – абсолютна температура. Різниця $C_p - C_v$ збільшується при підвищенні температури. Температурна залежність теплоємності кристалів задовільно описується теорією Дебая.

Теплоємність змінюється стрибком при всякому фазовому переході, навіть при фазових переходах II роду, для

яких внутрішня енергія безперервна. На графіку залежності теплоємності від температури виявляються піки в області сегнетоелектричних і феромагнітних фазових переходів, у випадку зміни атомної впорядкованості у сплавах, при порушенні орієнтації молекул у молекулярних кристалах і т.п.

Температури фазових переходів характерні фізико-хімічним константам речовини. Зокрема, температура плавлення відповідає переходу із кристалічного стану в рідкий (і назад). Кристалічні речовини плавляться при певній температурі плавлення на відміну від аморфних речовин, які при нагріванні поступово розм'якшуються й не мають певної температури плавлення.

Температура Кюрі, або точка Кюрі,— це температура фазового переходу 2-го роду, пов'язаного зі зміною властивостей симетрії речовини. При T_k у всіх випадках фазових переходів 2-го роду зникає будь-який тип атомної впорядкованості, наприклад, впорядкованість електронних спінів (сегнетоелектрики), атомних магнітних моментів (феромагнетики), впорядкованість у розміщені атомів різних компонентів сплаву по вузлах кристалічних ґраток (фазові переходи у сплавах).

Поблизу T_k спостерігаються різкі аномалії фізичних властивостей, наприклад, п'єзоелектричних, електрооптичних, теплових.

Об'ємний коефіцієнт теплового розширення α_v дорівнює потроєному коефіцієнту лінійного теплового розширення α_l , тобто

$$\alpha_v = 3\alpha_l = \frac{3}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_p, \quad (6)$$

де l — довжина кристала при температурі T .

Частина V

Дефекти кристалічних структур

Розділ 1 Реальна будова кристалічних структур

1.1 Фізичні передумови утворення дефектів

Уже в початковий період тріумфального розвитку кристалографії, коли вчені всього світу одну за одною розшифровували всі нові й нові атомні структури кристалів, у фізиків стали виникати серйозні питання до нової теорії. Якщо атомна структура насправді така, як її описують дослідники, то яким чином реалізуються такі фундаментальні фізичні процеси в кристалах, як дифузія й іонна електропровідність? Адже реалізація цих фізичних процесів у кристалах з ідеальною кристалічною структурою малоймовірна, у той час як реальність цих процесів не викликає сумнівів.

Серйозні проблеми виникли також із трактуванням механічних властивостей кристалів. Оскільки теоретична оцінка механічної міцності іонних кристалів не викликає більших труднощів (розрахунки базуються на обліку сил кулонівської електростатичної взаємодії), то проведене порівняння теорії з експериментом виявило між ними разюча розбіжність. Дійсно, реальна міцність кристалів виявилася нижче теоретичної в багато тисяч разів.

З метою розв'язання цієї наукової проблеми видатний вітчизняний фізик, академік А.Ф. Іоффе в 20-х роках ХХ століття поставив серію спеціальних експериментів з вивчення міцності кристалів хлориду натрію NaCl. Він припустив, що причина розбіжності теорії з експериментом пов'язана з методикою приготування зразків для механічних випробувань: зразки циліндричної форми, виготовлені на звичайних токарських верстатах, мають ушкоджений поверхневий шар з безліччю мікротріщин, які відігра-

ють роль надрізів, що приводить до формального зниження обмірюваної міцності кристала.

У дослідах А.Ф. Іоффе поверхневий шар кристалічних зразків видаляли (за допомогою часткового розчинення зразків у воді), що дозволило істотно підвищити експериментальні значення межі міцності кристалів. Однак нова методика підготовки зразків не усунула зазначеного протиріччя між теорією й експериментом: міцність вдалося підняти приблизно на один порядок. Отже, основну причину зазначеного протиріччя розкрити за допомогою цих експериментів не вдалося.

Однак невдача з ідеєю ушкодженого поверхневого шару випробуваних зразків змусила академіка шукати нові шляхи до вирішення однієї з найгостріших проблем фізики твердого тіла. Свою нову ідею він взяв з життєвого досвіду (це був дуже тяжкий час початку 20-х років ХХ в.): якщо випрана білизна може висохнути на морозі, то чому атоми в кристалі не можуть «випаровуватися» у міжвузловий простір зі своїх стандартних положень у вузлах кристалічної структури. У результаті такого переходу з'являються й міжвузлові атоми, і покинуті ними вузли - вакансії, які можуть забезпечувати й дифузію у кристалах, і їхня електропровідність, переміщаючись у кристалі під впливом градієнтів концентрацій й електричних полів.

Цього разу ідея А.Ф. Іоффе одержала блискуче експериментальне підтвердження у працях з дослідження електропровідності іонних кристалів, які були виконані вітчизняним академіком Я.І. Френкелем (1926 р.).

1.2 Визначення точкових дефектів

У результаті проведених досліджень були відкриті перші «точкові» дефекти атомної будови кристалів, які в науці одержали назву *точкових дефектів за Френкелем* (рис. 5.1 а). Під впливом температурних флуктуацій атом

залишає своє регулярне положення в кристалі, що відповідає вузлу просторової решітки, і займає нову позицію між сусідніми атомами, що відповідає положенню між вузлами просторової решітки. У результаті подібного переміщення атома з вихідного регулярного положення в міжвузлове утвориться пара точкових дефектів: вакансія й міжвузловий атом. Найменування «точкові дефекти», що складаються з міжвузлових атомів і вакансій, одержали через свої розміри: і самі міжвузлові атоми, і вакансії мають розміри, порівнянні з розмірами атома.

Експериментальний доказ наявності в кристалах зазначених точкових дефектів дозволило обґрунтувати на новому атомному рівні механізми дифузії й електропровідності в реальних кристалах: і міжвузлові атоми, і вакансії сприяють і дифузії, і електропровідності. У зовнішньому постійному електричному полі й між вузлові атоми (іони), і вакансії служать переносниками електричних зарядів; вакансія має ефективний електричний заряд, що протилежний заряду між вузлового атома (іона). Зі збільшенням щільності вакансій електропровідність кристала збільшується.

Майже через десять років після відкриття Я.І.Френкелем перших точкових дефектів німецьким дослідником Шотткі був відкритий новий тип точкових дефектів. За Шотткі атом (іон), що залишив свій вузол, не залишається в міжвузловому положенні, а зовсім залишає свій кристал (рис. 5.1 б). При цьому, якщо мова йде про іонний кристал, для збереження електронейтральності кристала сумарна кількість електричних зарядів, що пішли з катіонами, повинне дорівнювати сумарній кількості електричних зарядів, які пішли з аніонами.

На відміну від дефектів за Френкелем *точкові дефекти за Шотткі* впливають не тільки на збільшення електропровідності кристала, але й на його щільність.

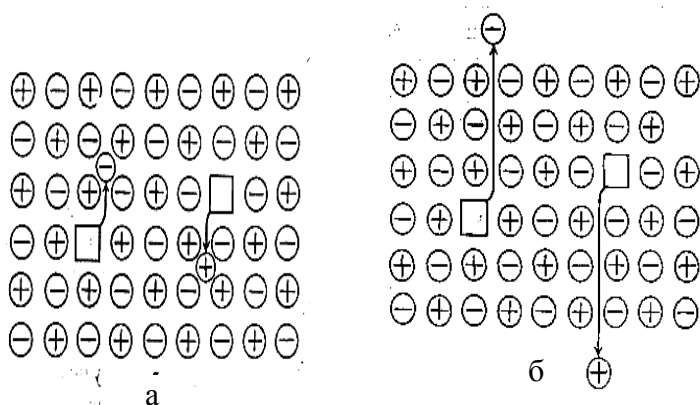


Рисунок 5.1 - Точкові дефекти за Я.І. Френкелем (а) і за Шотткі (б)

Утворення точкових дефектів за Шотткі супроводжується зниженням розрахункової щільності кристала, і при більших концентраціях кількість цих дефектів може бути обчислено прямими вагарнями методами за втратою ваги кристала.

Як точкові дефекти за Френкелем, так і точкові дефекти за Шотткі ставляться до *парних* точкових дефектів, оскільки кожен з них містять пари точкових дефектів (або вакансію з міжвузловим атомом, або пари вакансій: аніонну з катіонної). Однак у кристалі можуть існувати й *одиначні* точкові дефекти: *одиначні вакансії*, *одиначні атоми різних домішок*, які завжди наявні в кристалі в більших або менших кількостях.

Утворення точкових дефектів викликає виникнення пружної деформації у кристалі. Так, утворення аніонної вакансії приводить до виникнення ефективного позитивного заряду, що вступає в електростатичну взаємодію з навколишніми катіонами й відсуває їх від вакансії (рис. 5.2 а, б).

Розглянемо поведження вакансій у кристалі. На перший погляд утворення вакансій - процес, що вимагає витрати енергії на розрив декількох міжвузлових зв'язків (розраховуючи на кожену вакансію) і повинен приводити до збільшення вільної енергії кристала.

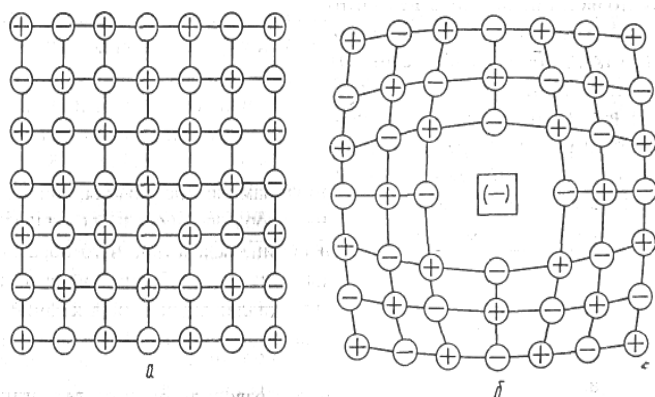


Рисунок 5.2 - Схема пружної деформації кристалічних структур при утворенні вакансії в іонному кристалі:
а - вихідна структура; б - дефектна структура

Крім енергії, яку для утворення вакансій необхідно затратити на розрив міжатомних зв'язків, потрібно ще врахувати пружну енергію деформації кристалічної структури в області, що оточує вакансію. Наприклад, при утворенні вакансії в іонному кристалі сама вакансія набуває ефективного електричного заряду, протилежного заряду збіглого іона. Якщо раніше, до утворення вакансії, колишній іон притягував до себе найближчі протилежно заряджені іони, то після утворення вакансії положення змінюється істотно: сили притягання міняються силами відштовхування, що неминуче призводить до деформації сусіднього об'єму кристалічної структури.

Однак наведених енергетичних міркувань ще недостатньо для того, щоб зробити остаточний висновок про

«невигідність» процесу утворення вакансій для кристала. Дійсно, крім обліку впливу енергетичних факторів на вільну енергію кристала, необхідно врахувати також зміну іншої складової вільної енергії - його ентропії. При утворенні вакансій ентропія кристала зростає (мається на увазі його конфігураційна ентропія). Конфігураційна ентропія (або ентропія положень) враховує число всіляких розміщень вакансій по об'єму кристала. Чим більше вакансій у кристалі, тим сильніше зростає його конфігураційна ентропія. А чим більша ентропія кристала, тим менше його вільна енергія.

Як показують термодинамічні розрахунки, при утворенні вакансій переважний вплив на вільну енергію кристала робить саме зростання конфігураційної ентропії, внаслідок чого утворення вакансій у кристалі приводить до зменшення його вільної енергії й, отже, виявляється вигідним для кристала. Отже, утворення самого кристала неминуче супроводжується утворенням у його об'ємі більшої або меншої кількості вакансій.

Теоретичні розрахунки дозволили оцінити величину рівноважної концентрації вакансій у кристалі. Виявилось, що ця концентрація істотно залежить як від абсолютної температури T , так і від енергії утворення вакансії E . Концентрація рівноважних (тобто відповідному термодинамічному розрахунку) вакансій у кристалі інтенсивно зростає з температурою. Отже, якщо кристал росте з розплаву, то в ньому виникає максимально можлива кількість вакансій, значна частина яких при охолодженні кристала виявляється надлишковою. До цього важливого висновку можна дійти за допомогою таких розрахунків: $n = N \exp(-E/kT)$, де n - число рівноважних вакансій у кристалі; N - число атомів у кристалі; k - постійна Больцмана.

Для прикладу наведемо температурну залежність концентрації рівноважних вакансій для характерного значення енергії утворення вакансії $E = 1,0$ eV:

$T, K...$	300	700	1100	1350
$n/N...$	$1,3 \cdot 10^{-21}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Так, при зниженні температури кристала з 1350 до 1100 K концентрація рівноважних вакансій скорочується майже на порядок, а при подальшому охолодженні до кімнатної температури ще на 15 порядків.

Для підтримки в кристалі рівноважної концентрації вакансій надлишкові вакансії повинні виходити на поверхню кристала. Однак для більшості вакансій, розміщених у глибині кристала, таке переміщення потребує надмірно тривалого часу. Отже, повністю позбутися надлишкових вакансій у кристалах практично не вдається. Однак для зниження концентрації вакансій використовують так званий *вакансійний відпал* в області середніх температур (між точкою плавлення й кімнатною температурою), де рівноважна концентрація вакансій стає істотно нижчою за їхню вихідну концентрацію, а рухливість вакансій, що значно знижується зі зниженням температури, ще зберігається на прийнятному рівні.

Істотний внесок у кількість точкових дефектів вносять також домішкові атоми, наявність яких помітно відбивається на властивостях кристала. Наявність таких домішок сприяє перекручуванню кристалічної структури як через невідповідність геометричних розмірів атомів домішки й основної речовини, так і через порушення енергетичних характеристик кристала-основи (утворення додаткових, домішкових енергетичних рівнів). Тому на практиці прагнуть до зниження наявності сторонніх домішок до прийнятного рівня.

Відзначимо ще особливий вид точкових дефектів - *центрів фарбування* (або F-центрів - від німецького Farbe - кольори). Ці дефекти утворюються в результаті взаємодії аніонної вакансії, що має позитивний ефективний електричний заряд з електроном. Наявність центрів фарбування впливає на оптичні властивості кристалів, викликаючи появу специфічного фарбування кристалів.

Таким чином, показано, що реальні кристали містять безліч типів точкових дефектів (тут розглянуті лише найпростіші з них), які впливають як на електричні, так і на оптичні й інші фізичні властивості кристалів.

1.3 Визначення одновимірних дефектів

Успішна реалізація теоретичних і експериментальних робіт з вивчення точкових дефектів атомної будови кристалів дозволила розв'язати виниклої у фізиці кризи, коли для сучасного трактування таких фундаментальних властивостей кристалічних тіл, як дифузія й електропровідність, були введені новітні подання про точкові дефекти реальних кристалічних структур. Однак розв'язання кризи у фізиці виявилось неповним: невирішеним залишилося питання про розбіжність (на кілька порядків) теоретичних оцінок міцних властивостей кристалів і реальних результатів визначення їхніх механічних властивостей.

Для пояснення розриву між теоретичною оцінкою міцності кристалів й її експериментальних значень А.Ф.Іоффе запропонував модель двох звичайних пилок, якими пиляли дрова для печі. Якщо з'єднати дві однакових нових пилки, щільно вставивши зубці однієї пилки в проміжки між зубцями іншої такої самої пилки (рис.5.3, *a*), і спробувати змістити (зрушити) їх відносно один щодо одного в протилежних напрямках, то для цього буде потрібно прикласти порівняно велику силу внаслідок гарного зчеплення між зубцями. Якщо ж подібним чином спробувати

зрушити одну щодо одної дві стареньких пилки з викришеними зубцями, що затупилися (рис. 5.3 б), то зчеплення між такими зубцями буде значно слабкіше й зрушити дві таких пилки одна щодо одної буде набагато легше. На жаль, подібна модель чекала свою реалізацію не один десяток років.

Сучасне вчення про атомну структуру реального кристала трактує розрив між класичною теорією атомної будови ідеального кристала й експериментом на основі теорії дислокацій.

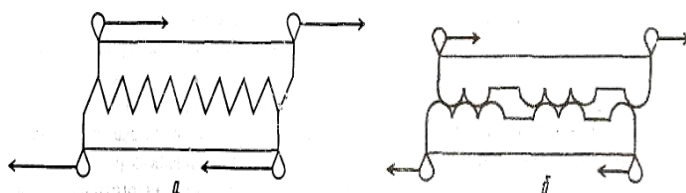


Рисунок 5.3 - Дислокаційна модель А.Ф. Іоффе:
а - ідеальний кристал; б - реальний кристал

Згадана класична теорія атомної будови ідеального кристала описувала зрушення сусідніх атомних площин як результат одночасного розриву всіх старих між вузлових зв'язків (як схематично показано на рис. 5.4 а).

На відміну від теорії ідеальної атомної будови кристалічної структури теорія дислокацій вводить поняття про наявність деякої невідповідності між розміщенням атомів у сусідніх атомних площинах. Причинами такої невідповідності можуть бути результати впливу на кристалічну структуру безлічі найрізноманітніших факторів, у числі яких можна відзначити й неминучі механічні напруги в кристалі, які завжди наявні в кристалі й приводять до деформації атомних площин кристала; неминуча наявність домішкових атомів, що спотворюють атомну структуру основної речовини; специфічні ростові дефекти, які викликають виник-

нення в зростаючому кристалі різного роду неоднорідностей й ін.

Один із прикладів такої невідповідності між розміщенням атомів у сусідніх атомних площинах наведений на рис. 5.4 б, де число атомних площин у верхній частині кристала на одне більше, ніж у нижній його частині. Це можлива й очевидна невідповідність призводить до досить серйозних наслідків у поведженні кристала під впливом зовнішніх напруг. Тепер для взаємного зрушення сусідніх атомних площин a й c не потрібно одночасного розриву всіх міжвузлових зв'язків між атомними площинами, досить переміщення лише одного міжвузлового зв'язку з положення e в положення f (при цьому зайва площина d пересунеться вліво в напрямку сили P). Подібна схема дає цілком логічне пояснення невідповідності між оцінками міцності кристала з класичної теорії й фактичних експериментальних даних.

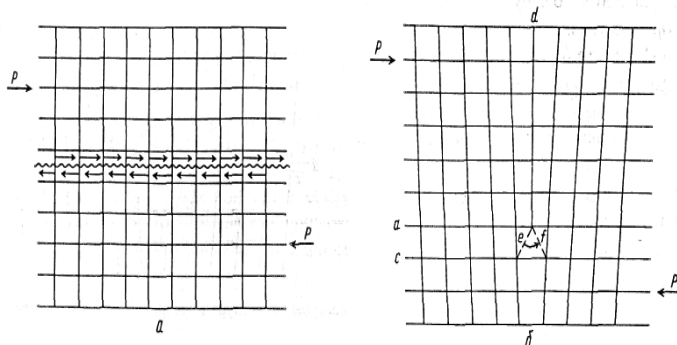


Рисунок 5.4 - Схеми зрушення: в ідеальному кристалі (а), у реальному кристалі (із крайовою дислокацією) (б)

Поява нової фізичної теорії сполучено із введенням спеціальної термінології. Площина $g - g$ (рис. 5.5), по якій відбувається взаємний зсув сусідніх атомних площин a й c , називають *площиною ковзання*. Зайву площину d називають *екстра площиною*, або *обірваною площиною*. Лінію dl ,

що є границею екстраплощини d , називають *лінією дислокації*, або *віссю дислокації*.

Дислокація, показана на рис. 5.5, являє собою приклад лінійного дефекту (або одновимірного дефекту) кристалічної структури, оскільки лише один із розмірів цього дефекту - уздовж лінії дислокації dl (тобто уздовж краю обірваної площини d) - порівняно з розмірами самого кристала, а два інших розміри – з порядком міжвузлових відстаней.

Дислокацію, показану на рис. 5.4 б й 5.5, називають *крайовою дислокацією* (по краю обірваної площини), що є невід'ємною ознакою цієї дислокації.

Дислокацію характеризують вектором дислокації dl і вектором Бюргерса b (рис. 5.5). Вектор дислокації dl завжди орієнтований уздовж лінії дислокації dl , що йде уздовж краю обірваної площини d й, природно, не може перерватися усередині кристала: лінія дислокації dl або замикається усередині кристала, або обидва кінці її виходять на поверхню кристала.

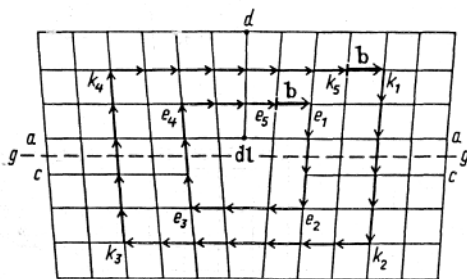


Рисунок 5.5 - До побудови контуру Бюргерса (навколо лінії крайової дислокації dl)

Вектор Бюргерса b служить мірою пружного перекручування реальної кристалічної структури (у порівнянні зі структурою ідеального кристала). Для визначення вектора

Бюргерса, названого так на ім'я голландського вченого, навколо лінії дислокації **dl** будують замкнутий контур, названий *контуром Бюргерса*, що утвориться з рівного числа кроків униз і нагору (стосовно до атомної структури кожен крок дорівнює відповідній міжатомній відстані), а також з однакового числа кроків уліво й вправо. Щоб замкнути контур і повернутися в початкову точку контуру Бюргерса, варто додати ще вектор **b**, який вказує міру перекручування кристалічної структури при утворенні дислокації.

Як приклад побудуємо контур Бюргерса й знайдемо вектор Бюргерса для крайової дислокації на рис. 1.5. Почнемо обхід навколо лінії дислокації **dl** по контуру Бюргерса в точці e_1 . Побудуємо контур $e_1-e_2-e_3-e_4-e_5$, що відповідає зазначеному правилу: по два кроки вниз (e_1-e_2) і нагору (e_3-e_4) і по три кроки вліво (e_2-e_3) і вправо (e_4-e_5), замкнемо його відрізком (e_5-e_1), що й є шуканим вектором Бюргерса **b**. Важливо підкреслити, що вектор Бюргерса є величиною інваріантною, яка не залежить від вибору конкретного контуру для обходу навколо лінії дислокації. Дійсно, якщо обійти навколо лінії дислокації l по контуру $k_1-k_2-k_3-k_4-k_5$ і замкнути цей контур відрізком k_5-k_1 , те одержимо точно такий самий вектор Бюргерса, як при обході по першому контуру.

Вектор Бюргерса записують за допомогою трьох його компонентів b_x, b_y, b_z : $\mathbf{b} = [b_x b_y b_z]$. Наприклад, якщо взяти напрямом e_4-e_1 за координатну вісь OY , напрямом e_4-e_3 - за вісь OX , то для знайденого вектора Бюргерса **b** (рис. 1.5) одержимо: $b_x = 0$; $b_y = a$; $b_z = 0$ або $\mathbf{b} = a[010]$ (беручи кристалічну структуру на рис. 1.5 за кубічну). Відзначимо, що отримане позначення вектора Бюргерса містить як одну зі своїх складових частин кристало-графічний символ напрямку координатної осі OY , що збігається з напрямком самого вектора Бюргерса $[010]$.

Для прямокутних координатних систем модуль вектора Бюргерса (або, як цей модуль ще називають, потужність вектора Бюргерса) дорівнює

$$b = |\mathbf{b}| = \sqrt{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2}$$

1.4 Енергія дислокацій

З модулем вектора Бюргерса безпосередньо пов'язана величина енергії дислокації E . Оскільки вектором Бюргерса характеризується величина пружного перекручування (пружної деформації) кристалічної структури внаслідок утворення дислокації (деформована кристалічна структура працює як стисла або розтягнута пружина), то енергію дислокації можна оцінити як величину, що пропорційна квадрату деформації, тобто квадрату модуля вектора Бюргерса:

$$E \sim |\mathbf{b}|^2.$$

З модулем вектора Бюргерса також безпосередньо пов'язана величина мінімального зусилля, необхідного для переміщення дислокації в сусіднє положення й діючого на одиницю довжини дислокації:

$$F_{\Pi} = [2b/(1-\mu)] \{ \exp [-2\pi/(1-\mu) (d/b)] \},$$

де F_{Π} - сила Пайєрлса; G - модуль пружності при зрушенні; μ - коефіцієнт Пуассона; d - відстань між сусідніми атомними площинами, у яких відбувається ковзання.

З формули Пайєрлса треба зробити важливий висновок про те, що найбільш легке ковзання здійснюється по площинах щільним упакування, тому що щільно упакованим атомним площинам відповідають максимальні міжплощинні відстані d .

Визначимо взаємне просторове розташування векторів \mathbf{dl} і \mathbf{b} . Вектор дислокації \mathbf{dl} відповідно до рис. 1.5 розміщується перпендикулярно до площини різку в напрямку $[001]$. Впливає, що цей вектор утворить із вектором

Бюргерса $\mathbf{b} = a[010]$ прямий кут $d\mathbf{l} \perp \mathbf{b}$, що служить характерною ознакою крайової дислокації.

Дислокацію оточують поля внутрішніх напружень: у верхній частині рис. 1.5 вище площини ковзання наявність екстраплощини свідчить про наявність напруг стиску, а нижче площини ковзання наявні напруги розтягання.

Із наявністю внутрішніх напружень навколо дислокації пов'язаний один із експериментальних методів виявлення дислокацій у кристалі. Для цього контрольовану поверхню кристала піддають хімічному травленню, у результаті якого розчиняється тонкий поверхневий шар кристала. Після травлення на поверхні кристала на місцях виходу дислокацій залишаються ямки травлення з гострою ямкою. В області дислокації кристал розчиняється інтенсивніше внаслідок наявності внутрішніх напружень (рис. 5.6). За кількістю таких ямок травлення, що припадають на одиницю площі поверхні кристала, визначають *щільність дислокацій* у кристалі, що служить одним із найважливіших контрольованих показників якості кристала.

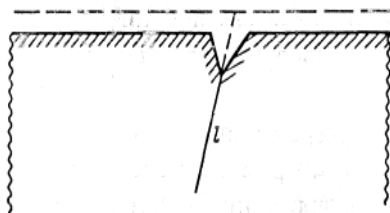


Рисунок 5.6 - Схема виявлення дислокацій методом травлення

Іншим методом контролю щільності дислокацій у кристалі служить *пряме спостереження* дислокаційних ліній у кристалі за допомогою інфрачервоного мікроскопа. Деякі кристали (наприклад, кристали напівпровідникових речовин) виявляються прозорими для інфрачервоних про-

менів, які невидимі для неозброєного ока. Тому до звичайного металографічного мікроскопа додають спеціальною приставкою з електронно-оптичним перетворювачем і проводять безпосередній підрахунок ліній дислокацій, що потрапили в поле зору. Для об'єктивної оцінки щільності дислокацій у кристалі роблять усереднення показників (так само, як і для методу травлення) густини за декількома десятками полів зору.

Крім розглянутих крайових дислокацій, реальний кристал може також містити лінійні дефекти інших типів: *гвинтові дислокації й дислокації змішаного типу*. На рис. 5.7 наведені для порівняння схеми утворення крайових (рис. 5.7 а, б) і гвинтових дислокацій (рис. 5.7 в). Якщо у випадку крайової дислокації її лінія дислокації (вектор **dl**) і вектор Бюргерса **b** були взаємно перпендикулярні, то у випадку гвинтової дислокації вектор дислокації **dl** і вектор Бюргерса **b** паралельні один одному: **dl** || **b**. На рис. 5.7 в і вектор дислокації **dl**, і вектор Бюргерса **b** розміщуються паралельно напрямку [100]. Якщо крайова дислокація має характерну для неї площину ковзання, то гвинтова дислокація цього позбавлена.

У загальному випадку дислокації в кристалі можуть містити і крайову, і гвинтову компоненти й будуть тоді називатися *дислокаціями змішаного типу*. На рис. 1.8 показана замкнута петля лінії дислокації (як її видно в інфрачервоний мікроскоп типу МИК–1) з незмінним вектором Бюргерса **b** (нагадаємо, що вектор Бюргерса інваріантний, тобто зберігає ту саму величину й постійний напрямок уздовж всієї лінії дислокації).

На відміну від вектора Бюргерса **b**, вектор дислокації **dl** міняє свій напрямок від точки до точки при переміщенні уздовж лінії дислокації *l*. Крім чотирьох особливих точок дислокаційної петлі (*a*, *b*, *c* і *d*) дислокація на рис. 5.8 має обидві компоненти (і крайову, і гвинтову) і є дислокацією змішаного типу. Тільки в зазначених чотирьох точках дислокація має по одній компоненті: у точках *a* й *z* вектори

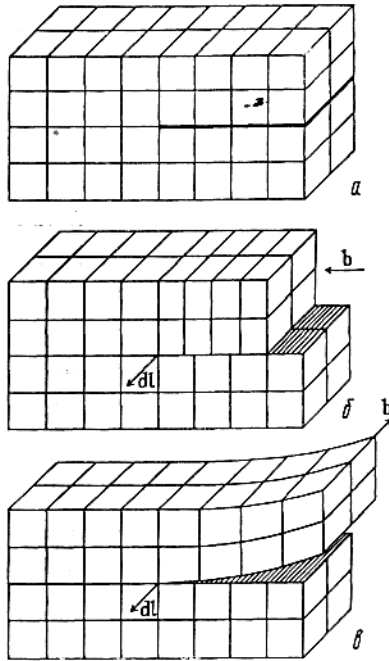


Рисунок 5.7 - Схеми виникнення дислокацій у кристалічній структурі: а - вихідна структура; б - крайова дислокація; в - гвинтова дислокація

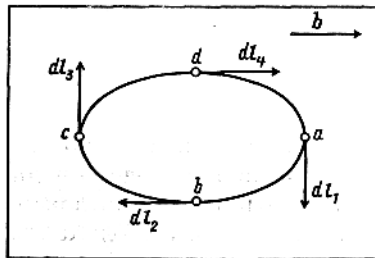


Рисунок 5.8 - До визначення дислокацій: крайового, гвинтового і змішаного типу

дислокації \mathbf{dl}_1 й \mathbf{dl}_3 утворять із вектором Бюргерса \mathbf{b} прямі кути (у цих точках наявний тільки крайовий компонент дислокації: це чисто крайові дислокації), а в точках b й d вектори дислокації \mathbf{dl}_2 й \mathbf{dl}_4 займають положення, паралельні вектору Бюргерса \mathbf{b} (у цих точках наявний тільки гвинтовий компонент дислокації: це чисто гвинтові дислокації).

Як відзначалося, кожна дислокація в кристалі перебуває в оточенні полів напруг. Перебуваючи в тому самому кристалі в безпосередній близькості одне від одного, ці поля напруг взаємодіють між собою, у результаті чого самі дислокації можуть, у свою чергу, взаємодіяти одна з одною відповідним чином і переміщатися усередині кристала.

Додаток А
(обов'язковий)

***Розрахункові формули геометричної кристалог-
рафії***

*Визначення символів ребер $[uvw]$ кристалічних багатог-
ранників*

За координатами колінеарного радіуса-вектора $(m; n; p)$:

$$u : v : w = m : n : p = \frac{OA}{a_0} : \frac{OB}{b_0} : \frac{OC}{c_0}.$$

За координатами двох вузлів прямої просторової решітки $(u_1; v_1; w_1)$ та $(u_2; v_2; w_2)$:

$$u : v : w = (u_1 - u_2) : (v_1 - v_2) : (w_1 - w_2).$$

За координатами двох атомів $(x_1; y_1; z_1)$ $(x_2; y_2; z_2)$:

$$u : v : w = \frac{x_2 - x_1}{a_0} : \frac{y_2 - y_1}{b_0} : \frac{z_2 - z_1}{c_0}.$$

За напрямними косинусами координатних кутів λ, μ, ν :

$$u : v : w = \frac{\cos \lambda}{a_0} : \frac{\cos \mu}{b_0} : \frac{\cos \nu}{c_0}.$$

За відомим символом іншого напрямку $[u_1 v_1 w_1]$:

$$u_2 : v_2 : w_2 = u_1 \frac{\cos \lambda_2}{\cos \lambda_1} : v_1 \frac{\cos \mu_2}{\cos \mu_1} : w_1 \frac{\cos \nu_2}{\cos \nu_1}.$$

За символами двох суміжних граней $(h_1 k_1 l_1)$ та $(h_2 k_2 l_2)$ кри-
сталічних багатогранників:

$$u : v : w = \pm(k_1 l_2 - k_2 l_1) : (l_1 h_2 - l_2 h_1) : (h_1 k_2 - h_2 k_1).$$

Продовження додатка А

Формули для визначення кутів θ між напрямками в кристалах різних сингоній.

Визначення символів ребер кристалів гексагональної та тригональної сингонії

За чотиривісними символами Браве $[r_1 r_2 r_3 r_4]$:

$$r_1 : r_2 : r_3 : r_4 = (2u - v) : (2v - u) : (-u - v) : 3w$$

$$u : v : w = \frac{2r_1 + r_2}{3} : \frac{r_1 + 2r_2}{3} : \frac{r_4}{3}.$$

За напрямними косинусами координатних кутів $\lambda, \mu, \varepsilon, \nu$:

$$r_1 : r_2 : r_3 : r_4 = \cos \lambda : \cos \mu : \cos \varepsilon : \frac{3}{2} \cdot \frac{a_0}{b_0} \cos \nu.$$

$$r_1 : r_2 : r_3 = 0; \cos \lambda + \cos \mu + \cos \varepsilon = 0.$$

Визначення символів граней кристалічних багатогранників
За параметрами Вейса p, q, r :

$$p : q : r = \frac{OA}{a_0} : \frac{OB}{b_0} : \frac{OC}{c_0},$$

де OA, OB, OC - відрізки, які відтинаються гранню ABC на осях координат OX, OY, OZ .

За індексами Міллера

$$h : k : l = \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r}.$$

Продовження додатка А

За координатами трьох вузлів прямої просторової решітки $(u_i; v_i; w_i)$:

$$h : k : l = \pm \begin{vmatrix} 1 & v_1 & w_1 \\ 1 & v_2 & w_2 \\ 1 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & 1 & w_1 \\ u_2 & 1 & w_2 \\ u_3 & 1 & w_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 & 1 \\ u_2 & v_2 & 1 \\ u_3 & v_3 & 1 \end{vmatrix}.$$

За координатами трьох атомів $(x_i; y_i; z_i)$:

$$h : k : l = \pm \frac{1}{b_0 c_0} \begin{vmatrix} 1 & y_1 & z_1 \\ 1 & y_2 & z_2 \\ 1 & y_3 & z_3 \end{vmatrix} : \frac{1}{c_0 a_0} \begin{vmatrix} x_1 & 1 & z_1 \\ x_2 & 1 & z_2 \\ x_3 & 1 & z_3 \end{vmatrix} : \frac{1}{a_0 b_0} \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & 1 \end{vmatrix}.$$

За напрямними косинусами координатних кутів λ, μ, ν нормалі:

$$h : k : l = a_0 \cos \lambda : b_0 \cos \mu : c_0 \cos \nu.$$

За відомим символом іншої грані $(h_1 k_1 l_1)$:

$$h_2 : k_2 : l_2 = h_1 \frac{\cos \lambda_2}{\cos \lambda_1} : k_1 \frac{\cos \mu_2}{\cos \mu_1} : l_1 \frac{\cos \nu_2}{\cos \nu_1}.$$

За символами двох ребер $[u_1; v_1; w_1]$ та $[u_2; v_2; w_2]$ грані (hkl) :

$$h : k : l = \pm (v_1 w_2 - v_2 w_1) : (w_1 u_2 - w_2 u_1) : (u_1 v_2 - u_2 v_1).$$

Визначення символів граней кристалів гексагональної та тригональної сингонії

За чотиривісним символом Браве $(hkil)$:

$$h : k : i : l = h : k : (-h - k) : l$$

Продовження додатка А

За напрямними косинусами координатних кутів $\lambda, \mu, \varepsilon, \nu$:

$$h : k : i : l = \cos \lambda + \cos \mu + \cos \varepsilon + \frac{c_0}{a_0} \cos \nu ,$$

$$h + k + i + l = 0; \cos \lambda + \cos \mu + \cos \varepsilon = 0 .$$

Умова паралельності ребра $[uvw]$ та грані (hkl) :

$$hu + kv + lw = 0 .$$

Співвідношення між полярними координатами($\rho; \varphi$) та координатними кутами ($\lambda; \mu; \nu$) в кристалах кубічної, тетрагональної та ромбічної сингонії

$$\cos \lambda = \sin \rho \cdot \sin \varphi ,$$

$$\cos \mu = \sin \rho \cdot \sin \varphi ,$$

$$\cos \nu = \cos \rho ,$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \cos \lambda / \cos \mu ,$$

$$\sin \rho = \cos \lambda / \sin \varphi ,$$

$$\cos \varphi = \cos \mu / \sin \nu .$$

Те саме для гексагональної сингонії

$$\cos \lambda = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \rho \cos \left(\frac{2\pi}{3} - \varphi \right) ,$$

$$\cos \mu = \sin \rho \cos \varphi ,$$

$$\cos \varepsilon = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cos \left(\frac{4\pi}{3} - \varphi \right) ,$$

$$\cos \nu = \cos \rho .$$

Продовження додатка А

Визначення символів граней (hkl) кристалів кубічної сингонії за полярними координатами її нормалі (ρ ; φ)

$$h : k : l = \sqrt{1 - \cos^2 \varphi} : \cos \varphi : \frac{\cos \rho}{\sqrt{1 - \cos^2 \rho}},$$

$$h : k : l = \sin \varphi : \cos \varphi : \operatorname{ctg} \rho.$$

Визначення полярних координат (ρ ; φ) нормалі грані (hkl) кристалів кубічної сингонії за її індексами

$$\cos \rho = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

$$\cos \varphi = \frac{k}{\sqrt{h^2 + l^2}},$$

$$\operatorname{tg} \rho = \frac{\sqrt{h^2 + k^2}}{l},$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{h}{k}.$$

Додаток Б
(обов'язковий)
***Розрахункові формули структурної кристалог-
рафії***

*Міжплощинні відстані d (для примітивних (P) кри-
сталічних структур)*

Кубічна сингонія

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2}.$$

Гексагональна сингонія

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}.$$

Тетрагональна сингонія

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}.$$

Тригональна сингонія

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a_0^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}.$$

Ромбічна сингонія

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}.$$

Моноклинна сингонія

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a_0^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{a_0 c_0 \sin^2 \beta}.$$

Триклинна сингонія

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (s_1 h^2 + s_2 k^2 + s_3 l^2 + 2s_4 hk + 2s_5 kl + 2s_6 hl),$$

Продовження додатка Б

де

$$\begin{aligned}s_1 &= b_0^2 c_0^2 \sin^2 \alpha; & s_4 &= a_0 b_0 c_0^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma); \\s_2 &= c_0^2 a_0^2 \sin^2 \beta; & s_5 &= a_0^2 b_0 c_0 (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha); \\s_3 &= a_0^2 b_0^2 \sin^2 \gamma; & s_6 &= a_0 b_0^2 c_0 (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta);\end{aligned}$$

$$V = a_0 b_0 c_0 \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma} \quad .$$

Кути θ між нормальними площинами $(h_1 k_1 l_1)$ та $(h_2 k_2 l_2)$.

Кубічна сингонія

$$\arccos \theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}.$$

Гексагональна сингонія

$$\arccos \theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} \frac{a_0^2}{c_0^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \frac{a_0^2}{c_0^2} l_1^2\right) \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \frac{a_0^2}{c_0^2} l_2^2\right)}}.$$

Тетрагональна сингонія

$$\arccos \theta = \frac{\frac{1}{a_0^2}(h_1 h_2 + k_1 k_2) + \frac{1}{c_0^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(\frac{1}{a_0^2}(h_1^2 + k_1^2) + \frac{l_1^2}{c_0^2}\right) \left(\frac{1}{a_0^2}(h_2^2 + k_2^2) + \frac{l_2^2}{c_0^2}\right)}}.$$

Тригональна сингонія

$$\arccos \theta = \frac{A \sin^2 \alpha + B (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{\sqrt{[C_1 \sin^2 \alpha + 2D_1 (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)] L^2 [C_2 \sin^2 \alpha + 2D_2 (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)]}},$$

де

$$\begin{aligned}A &= (h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2); \\B &= (k_1 l_2 + k_2 l_1 + l_1 h_2 + l_2 h_1 + h_1 k_2 + h_2 k_1); \\C_i &= (h_i^2 + k_i^2 + l_i^2); \\D_i &= (h_i k_i + k_i l_i + h_i l_i).\end{aligned}$$

Продовження додатка Б

Ромбічна сингонія I

$$\arccos \theta = \frac{\frac{h_1 h_2}{a_0^2} + \frac{k_1 k_2}{b_0^2} + \frac{l_1 l_2}{c_0^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a_0^2} + \frac{k_1^2}{b_0^2} + \frac{l_1^2}{c_0^2}\right) \left(\frac{h_2^2}{a_0^2} + \frac{k_2^2}{b_0^2} + \frac{l_2^2}{c_0^2}\right)}}.$$

Моноклинна сингонія

$$\arccos \theta = \frac{\frac{h_1 h_2}{a_0^2} + \frac{k_1 k_2}{b_0^2} \sin^2 \beta + \frac{l_1 l_2}{c_0^2} - \frac{\cos \beta}{a_0 c_0} (l_1 h_2 + l_2 h_1)}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a_0^2} + \frac{k_1^2}{b_0^2} \sin^2 \beta + \frac{l_1^2}{c_0^2} - \frac{2 h_1 l_1}{a_0 c_0} \cos \beta\right) \left(\frac{h_2^2}{a_0^2} + \frac{k_2^2}{b_0^2} \sin^2 \beta + \frac{l_2^2}{c_0^2} - \frac{2 h_2 l_2}{a_0 c_0} \cos \beta\right)}}.$$

Триклинна сингонія

$$\arccos \theta = \frac{1}{E_1 E_2} F,$$

де

$$\begin{aligned} E_i &= \sqrt{a_0^2 h_i^2 + b_0^2 k_i^2 + c_0^2 l_i^2 + 2 b_0 c_0 k_i l_i \cos \alpha + 2 c_0 a_0 l_i h_i \cos \beta + 2 a_0 b_0 h_i k_i \cos \gamma} \\ F &= h_1 h_2 b_0^2 c_0^2 \sin^2 \alpha + k_1 k_2 a_0^2 c_0^2 \sin^2 \beta + l_1 l_2 a_0^2 b_0^2 \sin^2 \gamma + \\ &+ a_0 b_0 c_0^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) (k_1 h_2 + h_1 k_2) + \\ &+ a_0 b_0^2 c_0 (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) (h_1 l_2 + l_1 h_2) + \\ &+ a_0^2 b_0 c_0 (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) (k_1 l_2 + l_1 k_2). \end{aligned}$$

Додаток В
(обов'язковий)
Тести контролю знань

***Тема 1 Основні властивості кристалічних та
аморфних мінералів***

Варіант 1

- 1.1 Як розміщуються атоми, іони або молекули в кристалічних мінералах?
- 1.1.1 Незакономірно.
 - 1.1.2 Наближено закономірно.
 - 1.1.3 Закономірно.
- 1.2 Якій формі відповідає елементарна комірка Браве?
- 1.2.1 Трикутнику.
 - 1.2.2 Паралелепіпеду.
 - 1.2.3 Піраміді.
- 1.3 Від чого залежить масштаб розвитку грані на кристалі?
- 1.3.1 Від концентрації кристалотворчих розчинів.
 - 1.3.2 Від температури кристалотворчих розчинів.
 - 1.3.3 Від ретикулярної густини плоских сіток.
- 1.4 Що належить до елементів огранки кристала?
- 1.4.1 Вершина, ребро, грань.
 - 1.4.2 Просторовий ряд.
 - 1.4.3 Плоска сітка.
- 1.5 Який вигляд має формула Ейлера-Декарта?
- 1.5.1 $\sum \text{граней} + \sum \text{ребер} = \sum \text{вершин} + 2$.
 - 1.5.2 $\sum \text{граней} + \sum \text{вершин} = \sum \text{ребер} + 2$.
 - 1.5.3 $\sum \text{ребер} + \sum \text{вершин} = \sum \text{граней} + 2$.

Варіант 2

2.1 Який характер розміщення атомів, іонів і молекул властивий аморфним мінералам?

2.1.1 Незакономірний.

2.1.2 Закономірний.

2.1.3 Наближено-закономірний.

2.2 Якому елементу просторової комірки відповідає вершина реального кристала?

2.2.1 Просторовому ряду.

2.2.2 Просторовому вузлу.

2.2.3 Плоскій сітці.

2.3 Скільки кутових параметрів має елементарна комірка?

2.3.1 Один.

2.3.2 Два.

2.3.3 Три.

2.4 Яким законом визначається залежність між вершинами, ребрами і гранями кристала?

2.4.1 Законом Стенона-Ломоносова-Роме-де-Ліля.

2.4.2 Законом Ейлера-Декарта.

2.4.3 Законом Гібса-Кюрі.

2.5 Згідно з якими зовнішніми ознаками можна встановити кристалічний стан мінералу?

2.5.1 Згідно з твердістю.

2.5.2 Згідно з кольором.

2.5.3 Згідно з наявністю вершин, ребер, граней.

Варіант 3

3.1 Що таке ретикулярна густина плоскої сітки просторової ґратки?

3.1.1 Кількість атомів, іонів чи молекул на одиницю довжини просторового ряду.

Продовження додатка В

3.1.2 Кількість атомів, іонів чи молекул на одиницю об'єму просторової ґратки.

3.1.3 Кількість атомів, іонів чи молекул на одиницю площі плоскої сітки.

3.2 З яких елементів складається елементарна комірка?

3.2.1 З просторових вузлів, просторових рядів і плоских сіток.

3.2.2 З вершин і ребер.

3.2.3 З граней.

3.3 Що таке лінійні параметри елементарної комірки Браве?

3.3.1 Відстань між найближчими атомами, іонами чи молекулами, розміщеними на просторових рядах, які збігаються з осями X , Y , Z

3.3.2 Відстань між просторовими рядами.

3.3.3 Відстань між плоскими сітками.

3.4 За допомогою яких приладів вимірюються двогранні кути кристалів?

3.4.1 Склерометрів.

3.4.2 Мікроскопів.

3.4.3 Гоніометрів

3.5 Згідно з якими ознаками можна встановити аморфність мінералу?

3.5.1 За формою виділення.

3.5.2 За кольором.

3.5.3 За твердістю.

Тема 2 Симетрія і класифікація кристалічних багатогранників

1 Як можуть розміщатися одиничні напрями щодо центра інверсії, осей симетрії, осей інверсії і площин симетрії?

Продовження додатка В

2 Що таке вид симетрії, сингонія, категорія?

3 Які елементи симетрії є визначальними для кожної сингонії?

4 Що лежить в основі виділення категорій?

5 Який взаємозв'язок в просторі між осями симетрії і координатними осями?

Варіант 1

1.1 Що таке симетрія кристалів?

1.1.1 Повторюваність дзеркально-рівнозначних частин.

1.1.2 Повторюваність рівноформних частин.

1.1.3 Повторюваність рівновеликих частин.

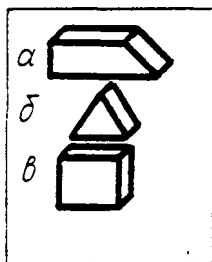
1.2 До якої сингонії належить кристал з наявністю $C_3L_4L_36L_29P$?

1.2.1 Ромбічної.

1.2.2 Тетрагональної.

1.2.3 Кубічної.

1.3 В якому із зображених кристалів можливий центр інверсії?

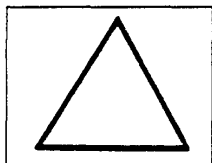


1.3.1 а.

1.3.2 б.

1.3.3 в.

1.4 Вісь симетрії якого порядку можна провести перпендикулярно до площини рисунка?



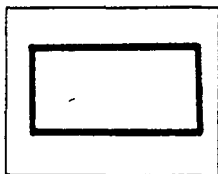
1.4.1 L_3 .

1.4.2 L_6 .

1.4.3 L_2 .

Продовження додатка В

1.5 Скільки площин симетрії можна провести перпендикулярно до площини рисунка?



- 1.5.1. Одну.
- 1.5.2. Чотири.
- 1.5.3. Дві.

Варіант 2

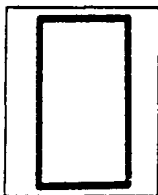
2.1 До якої категорії належить кристал з наявністю $C3L_23P$?

- 2.1.1 До нижчої.
- 2.1.1 До середньої
- 2.1.3 До вищої.

2.2 Що таке площина симетрії?

- 2.2.1 Площина, яка ділить кристал на дві однакові за формою частини.
- 2.2.2 Площина, яка ділить кристал на дві дзеркально-рівні частини.
- 2.2.3 Площина, яка ділить кристал на дві однакові за розміром частини.

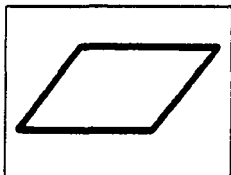
2.3 Вісь симетрії якого порядку можна провести перпендикулярно до площини рисунка?



- 2.3.1 L_2 .
- 2.3.2 L_3 .
- 2.3.3 L_4 .

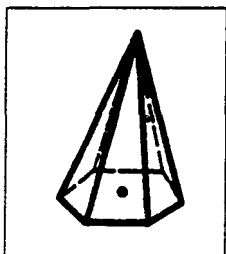
Продовження додатка В

2.4 Скільки площин симетрії можна провести перпендикулярно до площини рисунка?



- 2.4.1 Вісім.
- 2.4.2 Дві.
- 2.4.3 Жодної.

2.5 Скільки одиничних напрямів можна провести в зображеному кристалі?



- 2.5.1 Один.
- 2.5.2 Шість
- 2.5.3 Три.

Варіант 3

3.1 Яка умова визначає в кристалі наявність центра інверсії?

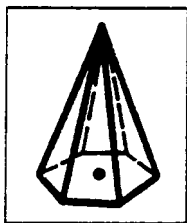
- 3.1.1 Наявність декількох попарно-паралельних граней.
- 3.1.2 Наявність більшості попарно-паралельних граней.
- 3.1.3 Наявність всіх попарно-паралельних граней.

3.2 На скільки дзеркально-рівних частин ділить кристал одна площина симетрії?

- 3.2.1 Чотири.
- 3.2.2 Дві.
- 3.2.3 Три.

Продовження додатка В

3.3 Які і скільки елементів симетрії є у фігурі, яка зображена на рисунку?

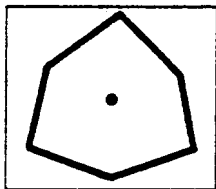


3.3.1 L_6 Р.

3.3.2 L_3 ЗР.

3.3.3 CL_6 Р.

3.4 Вісь симетрії якого порядку можна провести перпендикулярно до площини рисунка?

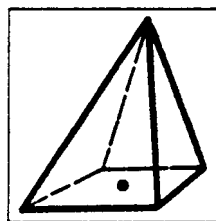


3.4.1 L_3 .

3.4.2 L_6 .

3.4.3 L_4 .

3.5 Скільки симетрично-рівних напрямів можна провести в зображеній на рисунку фігурі?



3.5.1 Один.

3.5.2 Багато.

3.5.3 Чотири.

Варіант 4

4.1 За якими показниками визначаються сингонії середньої категорії?

4.1.1 За наявністю осей вищого порядку.

4.1.2 За лінійними і кутовими параметрами.

4.1.3 За площинами симетрії.

4.2 За якими показниками визначаються категорії?

4.2.1 За величиною двограних кутів.

4.2.2 За осями симетрії.

4.2.3 За лінійними параметрами елементарної комірки і одиничними напрямками.

4.3 До якої сингонії належить кристал з формулою симетрії $L_3 3L_2 4P(L_6 3L_2 3P)$?

4.3.1 До гексагональної.

4.3.2 До ромбічної.

4.3.3 До тригональної.

4.4 З якою координатною віссю збігається L_2 у вигляді симетрії $L_2 2P$?

4.4.1 З віссю.

4.4.2 З віссю Z .

4.4.3 З віссю Y .

4.5 Під якими кутами розміщені осі X , Y і Z в кристалах триклинної сингонії?

4.5.1 Під кутом 90°

4.5.2 Під однаковими.

4.5.3 Під різними.

Тема 3 Прості форми і комбінації кристалів

Варіант 1

1.1 Яка проста форма має максимальну кількість граней?

1.1.1 Дигексагональна біпіраміда.

1.1.2 Дидодекаедр.

1.1.3 Гексаоктаедр.

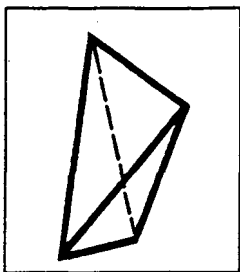
1.2 Які прості форми сингоній нижчої і середньої категорій можуть переходити в комбінації кубічної сингонії?

1.2.1 Моноедр.

1.2.2 Пінакоїд.

1.2.3 Жодна.

1.3 Як називається проста форма, зображена на рисунку?

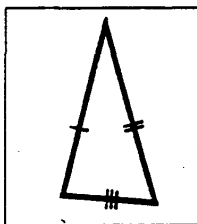


1.3.1 Піраміда.

1.3.2 Діедр.

1.3.3 Тетраедр.

1.4 Форма грані якого тетраедра зображена на рисунку?



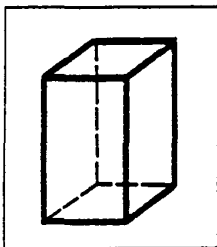
1.4.1 Ромбічного тетраедра.

1.4.2 Тетрагонального тетраедра.

1.4.3 Кубічного тетраедра.

1.5 Із скількох простих форм складається кристалічний багатогранник, зображений на рисунку?

Продовження додатка В



- 1.5.1 Двох.
- 1.5.2 Трьох.
- 1.5.3 Шести.

Варіант 2

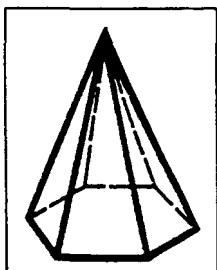
2.1 Яка проста форма має мінімальну кількість граней?

- 2.1.1 Моноedr.
- 2.1.2 Діedr.
- 2.1.3 Пінакоїд.

2.2 Скільки простих форм може знаходитися в комбінаціях ромбічної сингонії?

- 2.2.1 Дві.
- 2.2.2 Чотири.
- 2.2.3 Сім.

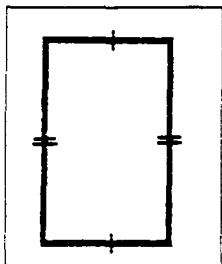
2.3 Як називається проста форма, зображена на рисунку?



- 2.3.1 Гексагональна призма.
- 2.3.2 Гексагональна піраміда.
- 2.3.3. Тригональна піраміда.

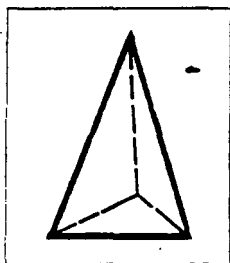
Продовження додатка В

2.4. Форма якої грані зображена на рисунку?



- 2.4.1 Ромбоєдра.
- 2.4.2 Дидодекаедра.
- 2.4.3 Призми.

2.5 Які прості форми входять в зображену на рисунку комбінацію?



- 2.5.1 Трапезоєдр.
- 2.5.2 Тетраєдр.
- 2.5.3 Моноєдр і тригональна піраміда.

Варіант 3

3.1 В чому суть розвитку енантіоморфних форм?

- 3.1.1 В розвитку правих і лівих простих форм.
- 3.1.2 В розвитку граней різних простих форм.
- 3.1.3 В розвитку декількох однакових простих форм.

Продовження додатка В

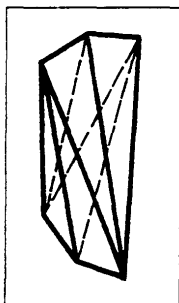
3.2 Скільки простих форм може знаходитися в комбінаціях кубічної сингонії?

3.2.1 П'ятнадцять.

3.2.2 Сім.

3.2.3 Шість.

3.3. Як називається проста форма, що зображена на рисунку?

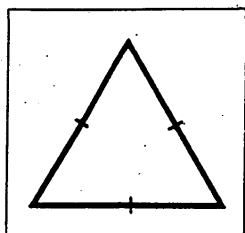


3.3.1 Тетрагональний тетраедр.

3.3.2 Дитригональний тетраедр.

3.3.3 Тетрагональний скаленоедр.

3.4 Форма граней яких вихідних простих форм зображена на рисунку?

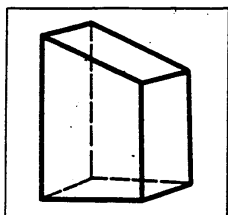


3.4.1 Ромбододекаедра.

3.4.2 Гексаедра.

3.4.3 Октаедра, кубічного тетраедра.

3.5 Які прості форми розвинені на зображеному багатограннику?



3.5.1 Діедр, пінакоїди.

3.5.2 Моноери, пінакоїди.

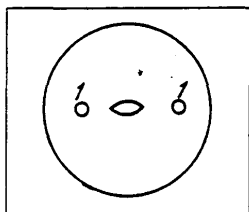
3.5.3 Моноедри, ромбічна призма.

Тема 4 Проекції кристалів та методика їх побудови

- 1 Які елементи кристала проектуються на стереографічній проекції?
- 2 Якими умовними знаками позначаються на стереографічній проекції елементи симетрії кристала?
- 3 Яка просторова установка кристалів різних сингоній на стереографічній проекції?
- 4 Який принцип покладено в основу виведення простих форм на стереографічній проекції?
- 5 В яких частинах стереографічної проекції розміщуються вихідні точки для виведення простих форм у різних сингоніях?

Варіант 1

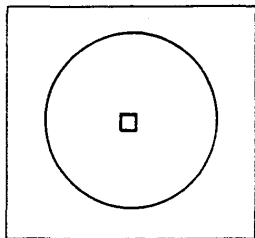
- 1.1 Яке уявлення про кристал дає стереографічна проекція?
 - 1.1.1 Площинне.
 - 1.1.2 Об'ємне.
 - 1.1.3 Лінійне.
- 1.2 Який закон геометричної кристалографії знаходить відображений на стереографічній проекції?
 - 1.2.1 Закон Ейлера-Декарта.
 - 1.2.2 Закон плоскогранності.
 - 1.2.3 Закон Стенона - Роме - де Ліля - Ломоносова.
- 1.3 Як орієнтовані грані кристала щодо L_2 на зображеній стереографічній проекції?



- 1.3.1 Похило.
- 1.3.2 Вертикально.
- 1.3.3 Горизонтально.

Продовження додатка В

1.4 Вісь якого порядку зображена на стереографічній проекції?

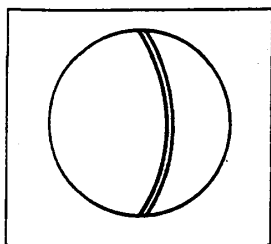


1.4.1 L_2 .

1.4.2 L_3 .

1.4.3 L_4 .

1.5 Як розміщена площина симетрії на стереографічній проекції?



1.5.1 Горизонтально.

1.5.2 Вертикально.

1.5.3 Похило.

Варіант 2

2.1 Які константи покладено в основу побудови стереографічної проекції?

2.1.1 Лінійні.

2.1.2 Кутові.

2.1.3 Об'ємні.

2.2 В якому місці зображується на стереографічній проекції центр інверсії кристала?

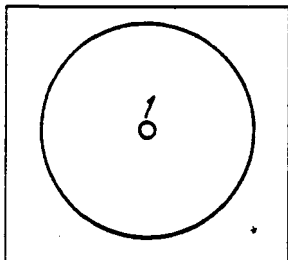
2.2.1 На дузі великого кола.

2.2.2 Між дугою великого кола і центром.

2.2.3 В центрі.

Продовження додатка В

2.3 Як зорієнтована грань 1 відносно площини стереографічної проекції?

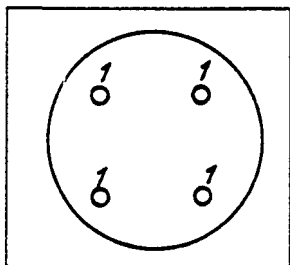


2.3.1 Похило.

2.3.2 Перпендикулярно.

2.3.3 Паралельно.

2.4 В якій півсфері розміщені грані у зображеній на рисунку проекції?

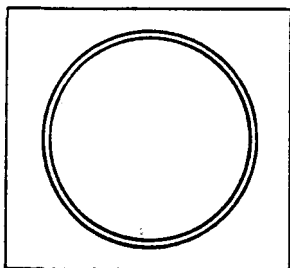


2.4.1 В нижній.

2.4.2 У верхній.

2.4.3 У боковій правій.

2.5 Як розміщена площина симетрії кристала відносно площини проекції?



2.5.1 Збігається

2.5.2 Похило.

2.5.3 Вертикально.

Варіант 3

3.1 У вигляді якого умовного знака зображується на стереографічній проекції L_4 ?

3.1.1 У вигляді трикутника.

3.1.2 У вигляді квадрата.

3.1.3 У вигляді поперечного перерізу лінії.

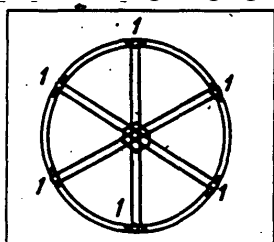
3.2 По яких осях симетрії орієнтуються на стереографічній проекції кристали кубічної сингонії?

3.2.1 По L_2 .

3.2.2 По L_3 .

3.2.3 По $3L_4$ або $3L_2$.

3.3 Як розміщені грані кристала 1 відносно площини проекції на стереографічній проекції?

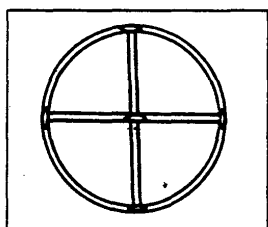


3.3.1 Паралельно.

3.3.2 Похило.

3.3.3 Вертикально.

3.4 Скільки осей симетрії другого порядку зображено на стереографічній проекції?



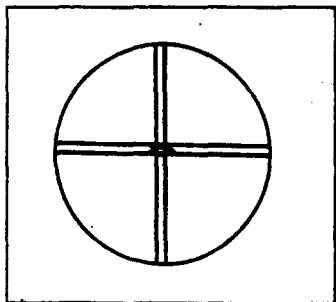
3.4.1 Дві.

3.4.2 Три.

3.4.3 П'ять.

Продовження додатка В

3.5. Як розміщені на зображеній стереографічній проекції площини симетрії кристала?



3.5.1 Горизонтально.

3.5.2 Похило.

3 5.3 Вертикально.

Тема 5 Розв'язання кристалографічних задач

- 1 Як визначити просту форму на стереографічній проекції?
- 2 Як заміряти на стереографічній проекції кути між двома гранями?
- 3 Як визначити на стереографічній проекції сингонію кристала?

Варіант 1

1.1 Які величини покладені в основу побудови сітки Г.В.Вульфа?

1.1.1 Лінійні.

1.1.2 Кутові.

1.1.3 Об'ємні.

1.2 В який бік на сітці Г.В.Вульфа проводиться відлік сферичної координати ϕ ?

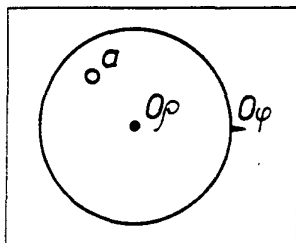
1.2.1 Від її центра вправо.

1.2.2 Від її центра вліво.

1.2.3 Від нульової точки $O\phi$ за ходом годинникової стрілки.

Продовження додатка В

1.3 Який елемент огранки кристала нанесено на стереографічну проекцію?

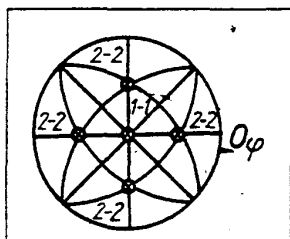


1.3.1 Ребро.

1.3.2 Вершина.

1.3.3 Грань.

1.4 Які прості форми зображені на стереографічній проекції?

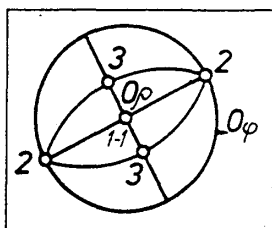


1.4.1 Пінакоїд (1-1) і піраміда ромбічна (2-3).

1.4.2 Пінакоїд (1-1) і октаедр (2-2).

1.4.3 Пінакоїд (1-1) і тетрагональна біпіраміда (2-2).

1.5 До якої сингонії належить кристал, стереографічна проекція якого зображена на рисунку?



1.5.1 До триклинної .

1.5.2 До моноклинної.

1.5.3 До ромбічної.

Варіант 2

2.1 Через скільки градусів проведено лінії (меридіани і паралелі) на сітці Г.В.Вульфа?

2.1.1 Через 10° .

2.1.2 Через 2° .

2.1.3 Через 5° .

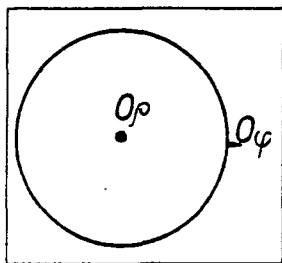
2.2 Звідки проводиться відрахунок координат ρ на сітці Г.В.Вульфа?

2.2.1 Від центра O_ρ вправо або вліво від екватора.

2.2.2 Від центра O_ρ вниз по меридіану.

2.2.3 Від центра O_ρ уверх по меридіану.

2.3 Який елемент симетрії у формі трикутника нанесений на стереографічну проекцію?

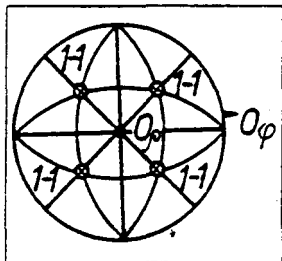


2.3.1 Площина симетрії P .

2.3.2 Вісь симетрії L_3 .

2.3.3 Вісь симетрії L_6 .

2.4 Як називається проста форма кубічної сингонії, зображена на стереографічній проекції?



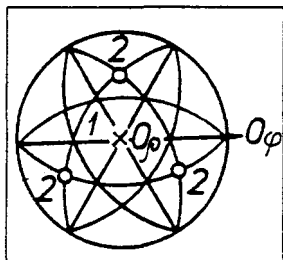
2.4.1 Ромбічна біпіраміда.

2.4.2 Тетрагональна біпіраміда.

2.4.3 Октаедр.

Продовження додатка В

2.5 До якої сингонії належить кристал, стереографічна проекція якого зображена на рисунку?



- 2.5.1 До ромбічної.
- 2.5.2 До гексагональної.
- 2.5.3 До тригональної.

Варіант 3

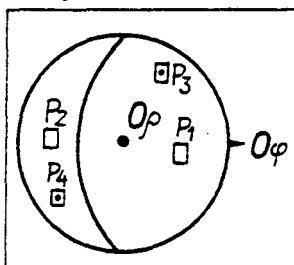
3.1 В яких межах може змінюватися сферична координата?

- 3.1.1 Від 0° до 90° .
- 3.1.2 Від 0° до 180° .
- 3.1.3 Від 0° до 360° .

3.2 В яких межах може змінюватися сферична координата ρ ?

- 3.2.1 Від 0° до 90° .
- 3.2.2 Від 0° до 180° .
- 3.2.3 Від 0° до 360° .

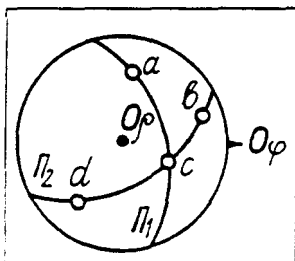
3.3 Дуга якого з нанесених полюсів зображена на рисунку?



- 3.3.1 P_1 .
- 3.3.2 P_2 .
- 3.3.3 P_3 .

Продовження додатка В

3.4 Яка з чотирьох зображених на стереографічній проекції граней є загальною для поясів Π_1 і Π_2 ?

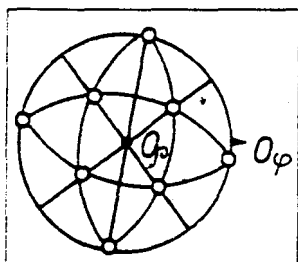


3.4.1 Грань а.

3.4.2 Грань b.

3.4.3 Грань с.

3.5 До якої сингонії належить кристал. стереографічна проекція якого зображена на рисунку?



3.5.1 Ромбічної.

3.5.2 Тетрагональної.

3.5.3 Гексагональної.

Тема 6 Основні фізичні властивості кристалів і мінералів

Запитання для самоконтролю

1 Яке значення мають фізичні властивості мінералів для народного господарства?

2 Що таке густина мінералів і якими методами вона визначається?

3 Що таке твердість мінералів і якими методами вона визначається?

Продовження додатка В

- 4 Від чого залежить твердість мінералів?
- 5 Що ви розумієте під ізотропією і анізотропією твердості?
- 6 Що таке спайність мінералів і від чого вона залежить?
- 7 Які типи окремості ви знаєте?
- 8 Що таке теплопровідність?
- 9 Від чого залежать теплові перетворення в мінералах?
- 10 Що таке дериватограма і термограма?
- 11 Які типи електричних властивостей мінералів ви знаєте?
- 12 Як діляться мінерали за величиною питомої електропровідності?
- 13 Що таке піроелектрика і п'єзоелектрика і чим вони відрізняються?
- 14 Що таке магнітність і які типи магнітності в мінералах ви знаєте?
- 15 Що таке радіоактивність?
- 16 Які головні радіоактивні елементи входять до складу мінералів?
- 17 Які найбільш поширені в земній корі радіоактивні мінерали ви знаєте?

Варіант 1

1.1 За якою із наведених формул визначається густина мінералу пікнометричним методом?

$$1.1.1 \quad D = \frac{p}{p - p_1}.$$

$$1.1.2 \quad p = \frac{n\mu}{N_a V}.$$

$$1.1.3 \quad D = \frac{M}{p + M - p_1}.$$

Продовження додатка В

1.2 За якою формулою визначається твердість мінералу з допомогою склерометра?

$$1.2.1 \quad T = \alpha K \frac{W_k W_a}{d^2} \beta \gamma$$

$$1.2.2 \quad T = 2 \sin \frac{\alpha P}{2d^2}.$$

$$1.2.3 \quad T = 2d^2 \frac{\alpha P}{2 \sin \beta}.$$

1.3 Яким приладом визначається крихкість і пластичність мінералів?

1.3.1 Радіометром.

1.3.2 Дериватографом.

1.3.3 Склерометром.

1.4 Який характер площини спайності в мінералах з досконалою спайністю?

1.4.1 Рівний.

1.4.2 Східчастий.

1.4.3 Мушлеподібний.

1.5 Чим обумовлено виникнення екзотермічного ефекту при фазових перетвореннях мінералів?

1.5.1 Перехід аморфного стану в рідинний.

1.5.2 Перехід аморфного стану в кристалічний.

1.5.3 Реакціями дегідратації.

Варіант 2

2.1 Скільки основних кольорів має природне біле світло?

2.1.1 Вісім.

2.1.2 Чотири.

2.1.3 Один.

2.2 У скількох основних напрямках може відбуватися спайність в мінералах?

2.2.1 У всіх.

2.2.2 В одному, двох, трьох, чотирьох.

2.2.3 Тільки в одному.

Продовження додатка В

2.3 При якому зовнішньому впливі в кристалі виникає п'єзоелектрика?

2.3.1 При нагріванні.

2.3.2 При стисканні.

2.3.3 При намагніченні.

2.4 Скільки основних типів блисків встановлено на кристалах мінералів?

2.4.1 Три.

2.4.2 П'ять.

2.4.3 Вісім.

2.5 За допомогою якого приладу визначається магнітність?

2.5.1 Ферометром-вагою Калашникова.

2.5.2 Вольтметром.

2.5.3 Дериватографом.

Варіант 3

3.1 Згідно з яким законом визначається світлозаломлення?

3.1.1 Законом Ейлера-Декарта.

3.1.2 Законом Ома.

3.1.3 Законом Снелеуса-Декарта.

3.2 На скільки груп діляться мінерали за питомою електропровідністю?

3.2.1 На три.

3.2.2 На п'ять.

3.2.3 На дві.

3.3 Мінерали з якою густиною належать до важких?

3.3.1 4,0-7,0.

3.3.2 7,0-10,0.

3.3.3 >10,0.

Продовження додатка В

3.4 Наявність яких елементів симетрії виключає виникнення в кристалах п'єзоелектрики?

3.4.1 Наявність центра інверсії.

3.4.2 Наявність інверсійних осей симетрії.

3.4.3 Наявність площини симетрії.

3.5 Які радіоактивні промені є найбільш проникливими?

3.5.1 α .

3.5.2 β .

3.5.3 γ .

Додаток Г
(обов'язковий)

Методика розв'язання типових кристалографічних задач з допомогою стереографічної сітки
Г.В. Вульфа

Задача 1 Побудуйте стереографічну проекцію полюса грані “а” з координатами $\varphi - 198^\circ$, $\rho - 73^\circ$ (при проектуванні граней кристалів необхідно пам'ятати, що грань на стереографічній проекції являє собою проекцію нормалі цієї грані).

Для виконання поставленого завдання виконуються такі операції:

1 Центр кола на кальці суміщається з центром сітки Г.В.Вульфа Ор, а нульова точка на великому колі - з точкою перетину великого кола з екватором Оф. Відрахунок координати φ проводиться від нульової точки Оф по колу проекції в напрямку руху годинникової стрілки. Відрахувавши 198° , на колі ставиться додаткова точка (рисунок 4.1 а).

2 Для нанесення координати ρ нанесена додаткова точка поворотом кальки навколо центра, С проти годинникової стрілки суміщається з найближчим кінцем лінії екватора сітки і, відрахувавши вліво по екватору від центра сітки Ор 73° , виставляємо точку “а” (рисунок 4.1 б).

3 Повернувши кальку у вихідне положення, одержуємо істинне положення полюса грані “а”, який, як видно з рисунка 4.1 в, розміщається в четвертому квадранті стереографічної проекції.

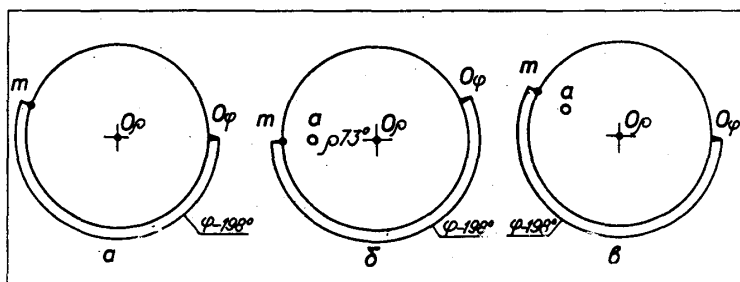


Рисунок 4.1 - Послідовність розв'язання задачі 1: а- нанесення координати φ ; б – нанесення координати ρ ; в кінцева побудова проекції грані “а”

Задача 2 (обернена задача). Визначити сферичні координати φ і ρ полюса грані С за заданою стереографічною проекцією.

При розв'язанні цієї задачі названі операції проводяться у зворотному порядку:

1 Нульову точку O_φ великого кола проекції суміщаємо з нульовою точкою відрахунку координат φ градусної сітки, а по дузі Д малого кола (паралелі) визначаємо координату ρ (рисунок 4.2 а, б).

2 Задану проекцію грані С поворотом кальки навколо центра О виводимо на найближчу лінію екватора і відрахунком від центра О вліво до заданої точки проекції С визначаємо координату ρ (рисунок 4.2 в).

Отже, заданий полюс грані С на стереографічній проекції має такі сферичні координати: $\varphi - 150^\circ$, $\rho - 55^\circ$.

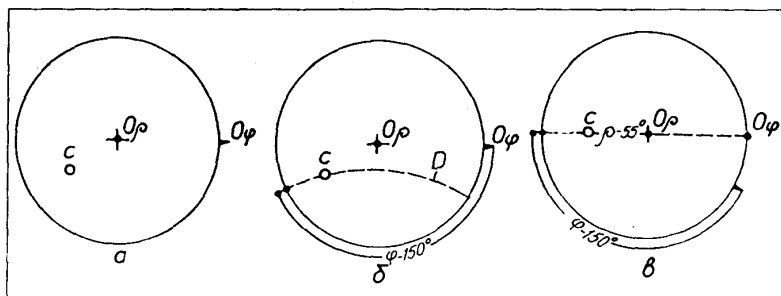


Рисунок 4.2 - Послідовність розв'язання задачі 2:
а – задана стереографічна проекція грані «с»; **б** – визначення координати φ ; **в** – визначення координати ρ

Задача 3 Побудувати стереографічну проекцію напряду (осі симетрії L_3), який має сферичні координати: $\varphi - 145^\circ$, $\rho - 70^\circ$.

Для розв'язання цієї задачі проводяться ті самі операції, що і при розв'язанні задачі 1. Для цього:

1 згідно з нанесеними координатами φ і ρ одержуємо полюс осі симетрії L_3 (рисунок 4.3 а, б);

2 для одержання другого полюса проводиться лінія в протилежний бік від центра сітки і на такий самій відстані ставиться точка другого виходу (полюса) заданого напряду (рисунок 4.3 в). Одержана пряма $L_3 - L_3'$ і є стереографічною проекцією осі симетрії третього порядку.

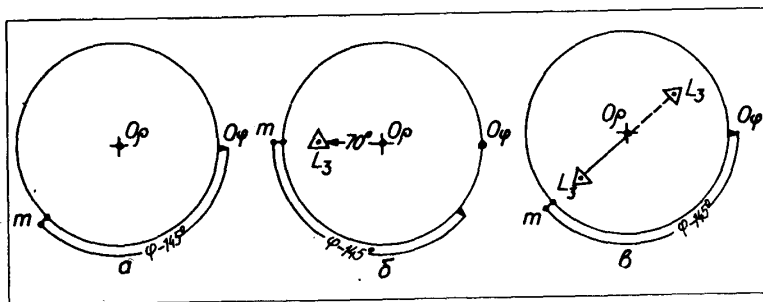


Рисунок 4.3-Послідовність розв'язання задачі 3:

а - нанесення координати полюса L_3 - ϕ ; **б** - нанесення координати полюса L_3 - ρ ; **в** - нанесення протилежного полюса і лінії осі L_3

Задача 4 Визначити кут α між заданими полюсами двох граней з координатами: грань “а”- $\phi - 115^\circ, \rho - 32^\circ$; грань “с”- $\phi-195^\circ, \rho- 80^\circ$.

Для розв'язання цієї задачі взятий такий порядок :

1) на підготовлену робочу кальку наносяться грані “а” та “с” (рисунок 4.4 а);

2) після нанесення граней “а” і “с” кальку повертаємо навколо точки О до того часу, поки точки “а” і “с” не будуть виведені на один і той самий меридіан М (рисунок 4.4 б).

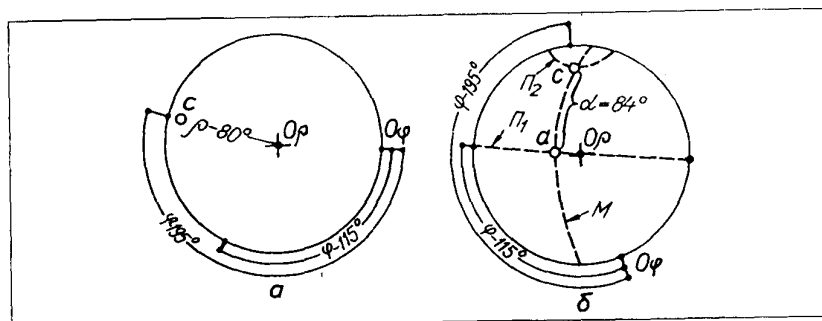


Рисунок 4.4 - Послідовність розв'язання задачі 4:
а - нанесення граней "а" і "с"; б - визначення кута α

Задача 5 Визначити сферичні координати полюса великого кола, який утворений двома гранями з координатами: грань "а" - $\varphi - 115^\circ$, $\rho - 32^\circ$; грань "с" - $\varphi - 195^\circ$, $\rho - 90^\circ$.

Для розв'язання цієї задачі взято такий порядок:

1) на підготовлену кальку згідно із заданими сферичними координатами наносяться грані "а" і "с" (рисунок 4.5 а);

2) повертаючи кальку навколо центра сітки Г.В.Вульфа O_p , обидва одержані полюси виводяться на загальний меридіан M (рисунок 4.5 б) Визначений меридіан позначається у вигляді відповідної дуги суцільною лінією, яка з'єднує полюси обох граней;

3) по лінії екватора від нанесеного меридіана відраховують вправо 90° . Одержана точка P і є полюсом великого кола граней "а" і "с";

4) визначення сферичних координат полюса цього кола проводиться згідно з методикою визначення заданої точки і дорівнює $\varphi - 308^\circ$, $\rho - 67^\circ$.

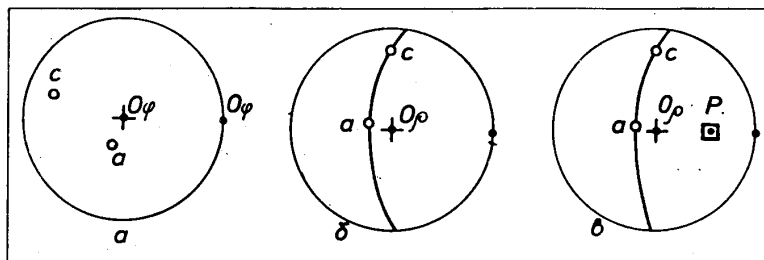


Рисунок 4.5 - Послідовність розв'язання задачі 5:
а- нанесення граней “а” і “с”; **б -** виведення точок “а” і “с” на загальний меридіан; **в-** нанесення полюса Р великого кола і визначення його сферичних координат

Задача 6 Необхідно знайти велике коло “К” за заданим полюсом, координати якого $\varphi - 40^\circ$, $\rho - 60^\circ$.

Для розв'язання цієї задачі взято такий порядок:

1) згідно із заданими сферичними координатами на робочу кальку наноситься полюс Р (рисунок 4.6 а);

2) обертанням кальки навколо центра О полюс Р виводиться на лінію екватора (рисунок 4.6 б);

3) змістивши точку Р з лінією екватора, відрахуємо 90° в протилежний бік по екватору від цієї точки і наносимо дугу великого кола К (рисунок 4.6 в).

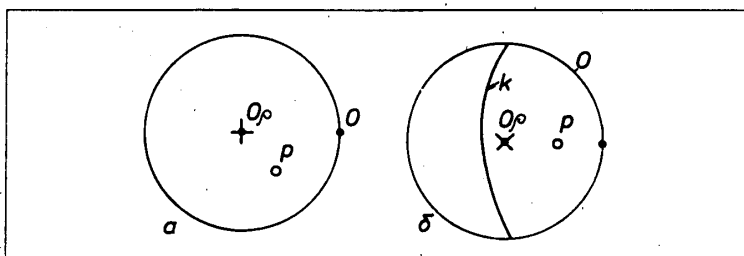


Рисунок 4.6 - Послідовність розв'язання задачі 6:
а - нанесення полюса Р згідно із заданими координатами ρ , φ ; **б -** нанесення великого кола К заданого полюса Р

Задача 7 Необхідно знайти загальну грань “е” для двох поясів, на кожному з яких знаходяться дві грані, координати яких є такими: грані першого поясу – грані “а”- φ -141°, ρ -62°; грані другого поясу – грань “б”- φ -200°, ρ -69°; грань “с” – φ -10°, ρ -68°; грань “д”- φ -108°, ρ -75°.

Для розв’язання цієї задачі взято такий порядок:

1) на робочу кальку згідно із заданими координатами наносяться грані *a*, *b*, *c*, *d* (рисунок 4.7 а);

2) точки “а” і “б” виводяться на лінію відповідного меридіана, який і дає перший пояс Π_1 . Таку саму операцію проводимо з точками “с” і “д”, які дають другий пояс Π_2 (рисунок 4.7 б);

3) місце перетину обох поясів (Π_1 і Π_2) і буде проекцією шуканої грані “е” (рисунок 4.7 в).

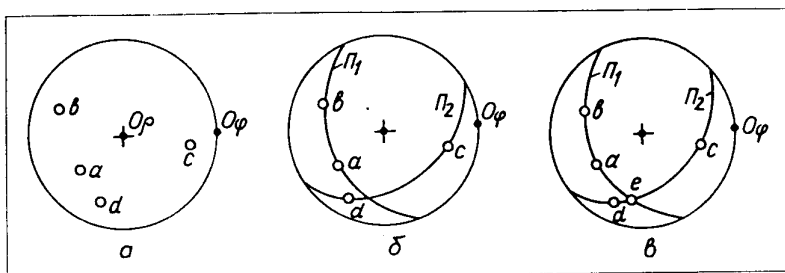


Рисунок 4.7 - Послідовність розв’язання задачі 7:

а - нанесення точок *a*, *b*, *c*, *d*; *б* - нанесення поясів для точок *a*, *b* (Π_1) і *c*, *d* (Π_2); *в* - нанесення загальної грані “е”

Задача 8 Необхідно знайти кут α між двома заданими великими дугами D_1 , D_2 з координатами точок, які розміщені на них: D_1 -точка “а”: φ -141°, ρ -62°; точка “б”- φ -200°, ρ -69°; D_2 - точка “с”: φ -10°, ρ -69°; точка “д”- φ -108°, ρ -75°.

При розв'язанні цієї задачі необхідно пам'ятати, що при перетині двох дуг утворюються чотири попарно рівні кути $-\alpha=\alpha_1$ та $\beta=\beta_1$, загальна сума яких дорівнює 360° . Для розв'язання цієї задачі взято такий порядок:

1) згідно із заданими координатами на робочу кальку наносяться точки a, b, c, d (рисунок 4.8 а);

2) після нанесення точок a, b, c, d обертанням кальки навколо центра сітки точки a і b виводяться на велику дугу D_1 , а точки c і d - на дугу D_2 . Ці дуги перетнуться в точці e (рисунок 4.8 б);

3) знайдену точку e суміщаємо з екватором і відраховуємо по ньому вправо 90° . Одержимо дугу D_3 полюса точки e ;

4) для визначення кута α між двома заданими дугами D_1, D_2 одержану дугу виводимо на відповідний меридіан і по ньому відраховуємо величину цього кута, яка дорівнює 136° .

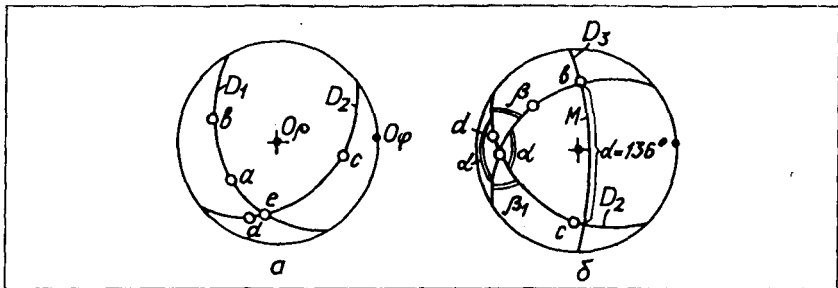


Рисунок 4.8 - Послідовність розв'язання задачі 8:
а - нанесення точок a, b, c, d ; б - нанесення дуг великих кіл для точок a і b (D_1) і c і d (D_2)

Задача 9 Згідно із заданими сферичними координатами ϕ і ρ полюсів граней $a, b, c, d, e, m, n, o, p$ (табл. 4.1):

1) нанести всі можливі пояси (зони);

- 2) встановити формулу симетрії, вид симетрії і сингонію;
- 3) визначити всі можливі грані і їх сферичні координати;
- 4) визначити всі прості форми.

Таблиця 4.1-Вихідні дані для розв'язання задачі 9

Координати	Грані								
	a	b	c	d	e	m	n	o	p
φ	0°	11°	101°	191°	281°	56°	146°	236°	326°
ρ	0°	42°	42°	42°	42°	90°	90°	90°	90°

Для розв'язання цієї задачі взято такий порядок:

1) згідно із заданими сферичними координатами на робочу кальку наносяться грані $a, b, c, d, e, m, n, o, p$;

2) обертанням кальки навколо центра О грані виводяться на відповідні меридіани- дуги-пояси (враховуючи, що дугу-пояс утворюють не менше двох граней). Одержимо 8 поясів- Π_1 - Π_8 (рисунок 4.9 а);

3) визначаємо формулу симетрії кристала, його вид і сингонію (за одержаною загальною картиною нанесених на стереографічну проекцію граней і поясів). Як видно з рисунка 4.9 а, перпендикулярно до площини проекції розміщується L_4 і чотири площини симетрії $4P$, які збігаються з дугами-поясами $\Pi_1, \Pi_3, \Pi_5, \Pi_7$. Отже, знайдена формула симетрії має вигляд L_44P , що відповідає планальному (дитетрагонально-пірамідальному) виду симетрії тетрагональної сингонії;

4) враховуючи, що можливі грані знаходяться на перетині великих кіл-поясів, одержимо $b', c', d', e', m', n', o', p'$ (рисунок 4.9 б);

Для визначення сферичних координат знайдених граней розв'язується обернена задача (рисунок 4.9 б), тобто за знайденими полюсами граней $b', c', d', e', m', n', o', p'$ визначаються їх сферичні координати φ і ρ , числові дані яких наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2-Сферичні координати φ і ρ кристалів за їх полюсами

Кординати	Грані							
	b'	c'	d'	e'	m'	n'	o'	p'
φ	56°	146°	236°	326°	11°	101°	191°	281°
ρ	32°	32°	32°	32°	90°	90°	90°	90°

5) враховуючи взаємне розміщення на стереографічній проекції полюсів граней $b', c', d', e', m', n', o', p'$ шляхом підрахунку аналогічних граней, які повторюються відносно елементів симетрії, одержуємо: грань a відповідає моноедру; грані m', n', o', p' - тетрагональній призмі; грані b, c, d, e і b', c', d', e' - тетрагональним пірамідам (рисунок 4.9 а). При цьому грань “а” збігається з площиною проекції, грані m', n', o', p' - розміщені перпендикулярно до площини проекції і грані b, c, d, e і b', c', d', e' - похило до площини проекції;

6) визначення кутів між встановленими гранями проводиться згідно з методикою, розглянутою при розв'язанні задачі 4. Так, в поясі Π_1 кут між гранню моноедра a і гранню тетрагональної призми m' становить 90°, кут між гранню моноедра “а” і гранню тетрагональної піраміди становить 42° (рисунок 4.9 б).

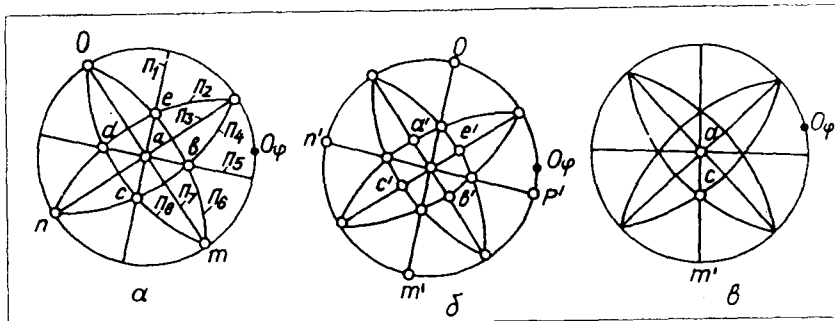


Рисунок 4.9 - Послідовність розв'язання задачі 9:
а-нанесення за заданими сферичними координатами
 граней всіх можливих кіл-поясів; ***б*** - нанесення полюсів
 можливих граней; ***в*** - вимірювання кутів між гранями
 простих форм

Для закріплення методики розв'язання кристало-
 графічних задач на стереографічній сітці і особливо задачі
 9 рекомендується повторити всі операції з іншими значен-
 нями ρ і ϕ .

Продовження додатка Г

Порядковий номер	Умови задачі	Грані, осі	Вихідні координати	
1	Побудуйте стереографічну проекцію полюса грані a	A	142° 58°	23° 33°
2	Побудуйте стереографічну проекцію осі симетрії L_n	L_n	321° 181°	44° 83°
3	Визначте кут α між заданими полюсами двох граней a і b	a b	101° 285°	48° 12°
4	Через точки проекції граней a і b проведіть велике коло, знайдіть його полюс і визначте координати цього полюса	a b	122° 90°	77° 33°
5	Знайдіть велике коло за заданим полюсом P	p	352° 199°	89° 24°
6	Знайдіть загальну грань a для двох полюсів з розміщеними на кожному по дві грані a, b, c, d	a b c d	55° 98° 188° 277°	21° 33° 45° 77°
7	Знайдіть кут β між двома заданими дугами, на яких розміщено по дві грані a, b, c, d	a b c d	47° 101° 288° 322°	22° 18° 66° 82°
8	За заданими координатами граней визначте: 8.1.Всі можливі пояси 8.2.Всі можливі грані та їх сферичні координати 8.3.Формулу симетрії кристала, вид симетрії, сингонію, категорію 8.4.Кутові величини між гранями в одному поясі (на вибір)	a m l t p d x	$0^\circ00$ $45^\circ60$ $0^\circ00$ $45^\circ00$ $45^\circ00$ $45^\circ00$ $71^\circ34$	$90^\circ00$ $90^\circ00$ $32^\circ00$ $16^\circ47$ $42^\circ09$ $56^\circ28$ $63^\circ43$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шаскольская М.П. Кристаллография. –М.: Высшая школа, 1978. -302 с.
2. Куровець М.І. Кристаллографія і мінералогія. Ч.1. –Львів: Світ, 1996. -236 с.
3. Розин К.М. Практическая кристаллография: Учебное пособие для чужов. –М.: «МИСИС», 2005. - 488 с.
4. Ананьев А.П., Потапов А.Д. Основы геологии, минералогии и петрографии. –М.: Высшая школа, 1999. – 303 с.

Навчальне видання

Пчелінцев Віктор Олександрович

Кристалографія, кристалохімія, мінералогія

Навчальний посібник

Дизайн обкладинки І.М. Грузд

Редактор Н.В. Лисогуб

Комп'ютерне верстання: І.М. Грузд, В.Д.Вінницька

Підп. до друку 8.07.2008.

Формат 60х84/16. Папір офс. Гарнітура Times New Roman Суг. Друк офс.

Ум. друк. арк. 13,25. Обл-вид. арк. 10,12.

Тираж 100 пр. Вид.№ 276.

Зам.№

Видавництво СумДУ при Сумському державному університеті
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова,2

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного
реєстру ДК № 3062 від 17.12.2007.

Надруковано у друкарні СумДУ. 40007, Суми, вул. Р.-Корсакова,2.